





Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

TRABAJO FIN DE GRADO

UN CASO PRÁCTICO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DEL COQUE DE HULLA

León, 06 de JUNIO de 2013

Autor: Fco. Javier García Alonso

Tutor: D. Jorge Juan Blanes Peiró

El presente proyecto ha sido realizado por D. Francisco Javier García Alonso, alumno de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Graduado en Ingeniería de la Energía.

La tutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por D. Jorge Juan Blanes Peiró, profesor del Grado en Ingeniería de la Energía.

Visto Bueno

Fdo.: D. Fco. Javier Garcia Alonso	Fdo.: D. Jorge Juan Blanes Peiró
El autor del Trabajo Fin de Grado	El Tutor del Trabajo Fin de Grado

AGRADECIMIENTO:

A mi amigo Jesús Martín Gil, por abrirme las puertas de su laboratorio y poner a mí disposición los medios técnicos en los que se apoya este proyecto, por dedicarme desinteresadamente su tiempo y su conocimiento, pero sobre todo por haberme transmitido una parte de su entusiasmo.

RESUMEN

Se aborda en una revisión bibliográfica las técnicas más recientes de producción y exfoliación de grafenos y se ofrece un caso práctico de síntesis de materiales grafénicos, óxidos grafíticos (GO), óxidos grafíticos reducidos (RGO) y grafenos sulfatados como catalizadores a partir del coque de las baterías de ArcelorMittal en Gijón. La caracterización se lleva a cabo usando técnicas de Análisis Térmico, DRX, y Microscopía (SEM, TEM).

Palabras clave: *Coque siderúrgico, de hulla o carboquímico, Brea de hulla, Grafitos, Grafenos, Oxido grafítico.*

INDICE

INDICE DE FIGURAS

1.- INTRODUCCION

El objetivo de este proyecto consiste en el estudio de métodos para la obtención de óxidos de grafeno y grafenos partiendo como elemento precursor del COQUE DE HULLA y de la BREA obtenida como subproducto del lavado del gas de coque, tratando de dotar con ello de un mayor valor añadido a este proceso industrial.

Para los ensayos se utilizará coque y brea procedente de las Baterías de ArcelorMittal en Gijón.

A continuación se describirá el proceso industrial de obtención de ambos productos.

1.1.- GENERALIDADES SOBRE EL CARBON Y EL COQUE

Los carbones proceden de yacimientos naturales sometidos a un proceso de fosilización que transcurrió en el tiempo en condiciones de presión, pH, O2 libre, temperatura, etc. muy diferentes de unos a otros.

Los diferentes procesos de fosilización han dado lugar a una amplia gama de carbones. Si nos referimos a los carbones coquizables en su criterio más amplio, o sea hullas del 15 al 35% de materias volátiles, nos encontramos con grandes diferencias debido a sus diversos orígenes lo que nos obliga a realizar mezclas de carbones de distintas procedencias, formando con ello lo que se conoce como "pasta de carbón" coquizable .

1.1.1.- LAS MEZCLAS DE CARBONES

La "pasta" es una mezcla de carbones de diferentes características, la mayor parte de los cuales no podrían ser coquizados por sí solos. En la composición de las mezclas se siguen criterios técnicos y económicos, siendo los mas significativos los siguientes parámetros:

- Existencias y posibilidades de mercado.
- Características de volatilidad mínimas para conseguir un coque adecuado para su consumo en el Horno Alto y que no dañe los hornos de la Batería de Coque.
- Precio.

El mercado de carbones utilizado por ArcelorMittal es muy amplio, siendo los principales orígenes de abastecimiento los siguientes:

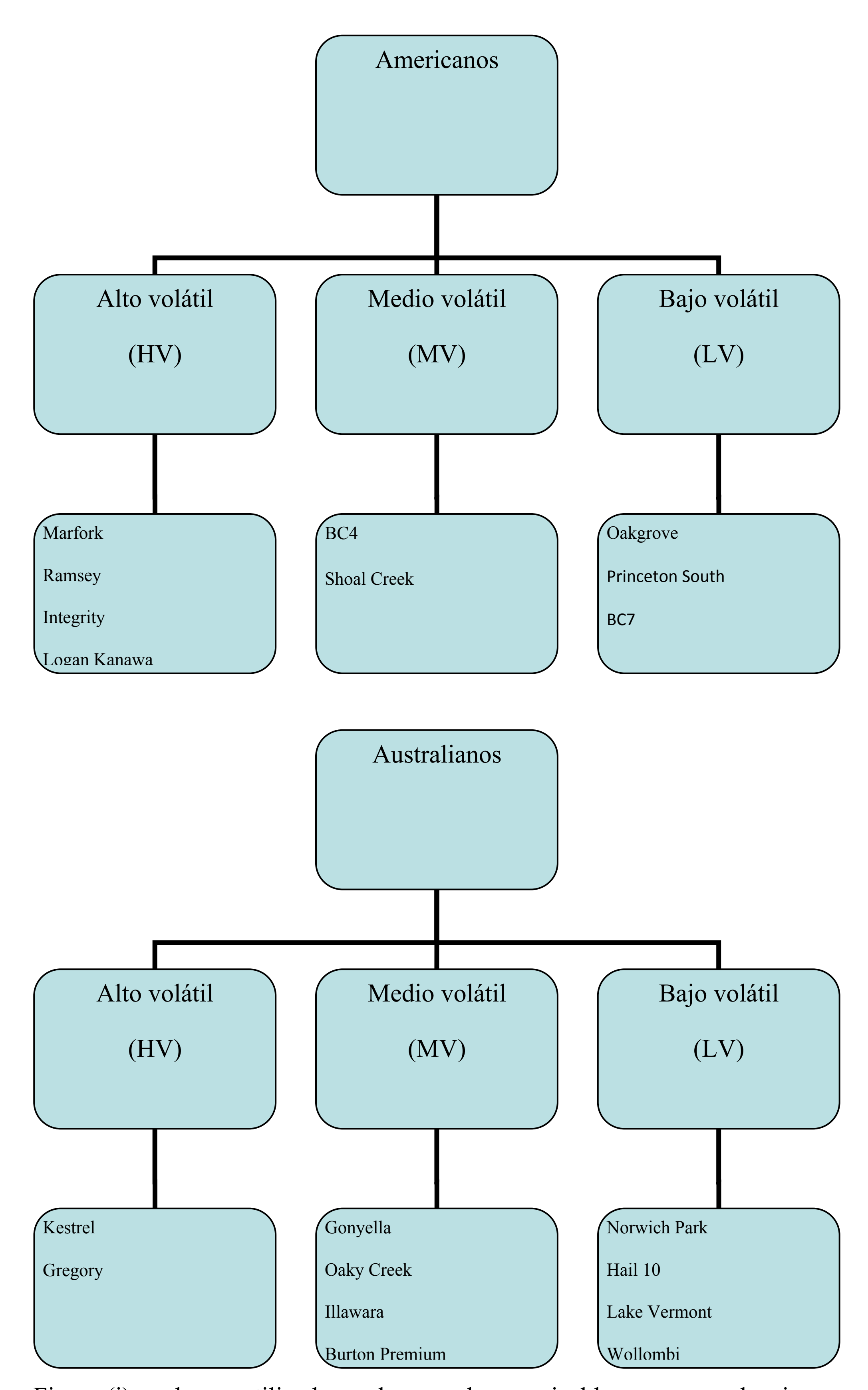


Figura (i): carbones utilizados en las mezclas coquizables y su procedencia

Partiendo de las disponibilidades de este numeroso catálogo de carbones, mensualmente se confecciona una mezcla de los mismos, con las siguientes características:

- Reflectividad: de 1,05 a 1,22
- Plasticidad: de 2,50 a 3,00
- S < 1%
- Cenizas: < 8%
- Materias volátiles: entre 24 – 25.5%
- SH0 (sole heated oven). Ensayo de contracción: < -1.3
- Koppers-INCAR. Ensayo de contracción: < -15
- P ≤ 0,05%
- Álcalis < 0,2%

Con los datos de carbones unitarios, las existencias y los límites de calidad anteriormente expuestos, se sigue un modelo matemático buscando llegar a una mezcla cuyo precio final sea el mínimo posible. Así mismo, se predice la calidad de coque que se va a obtener en función de modelos experimentales.

Al coque obtenido tras la coquización se le analizan los siguientes parámetros para comprobar su calidad y ver las desviaciones sobre los modelos de partida:

CSR --------------------- ≥65 (índice)

IRSID40 ---------------- ≥56 (índice)

IRSID10 ---------------- ≤19.5 (índice)

H2O presente ---------- ≤2.5%

S ------------------------ ≤ 0.6%

Cenizas ----------------- ≤ 11.5%

1.1.2.- PREPARACION DE CARBONES

Los carbones unitarios que llegan al Parque de Carbones se muelen y apilan dosificadamente en el proceso de formación de parvas. A continuación son recogidos por reclaimers para enviarlos a las plantas de coquización efectuándose en ese proceso una homogenización de la mezcla.

El empleo de carbones poco coquizables en la mezcla obliga a que tanto la molienda y la homogeneización de los mismos sea escrupulosa.

Una molienda grosera implica un deterioro de la calidad del coque, especialmente si se realiza con los carbones inertes, pues los granos grandes de éstos no pueden ser aglomerados por el material fundido durante la coquización.

Un exceso de molienda provoca una granulometría muy fina, rompe las vitrinitas más plásticas y puede tener como consecuencia una bajada importante de las propiedades plásticas de la mezcla.

Por estas razones los tamaños mayores de 3 mm se limitan a cifras inferiores al 18% y los tamaños menores del 0,5 mm a cantidades inferiores al 36%.

1.1.3.- OXIDACION DE LOS CARBONES ALMACENADOS

La fusibilidad de los carbones, a igualdad del resto de características, decrece rápidamente cuando crece su contenido en oxígeno, causando como consecuencia de esa oxidación un rápido descenso del valor de la plasticidad. La explicación teórica de este fenómeno estriba en la combinación del oxígeno con hidrógeno del carbón, pudiendo simplificarse la reacción de oxidación como:

Carbón + Oxígeno = Carbón deshidrogenado + $H2O$

Se ha demostrado experimentalmente que una disminución del contenido de hidrógeno en el carbón tiene como consecuencia una menor producción de alquitrán, lo que significa un menor contenido de materia líquida en el momento de la aglomeración y por tanto un grave perjuicio para la calidad del coque. Por esto es necesaria una vigilancia de la oxidación de los carbones, tanto a su recepción como durante el almacenamiento y tratamiento.

1.2.- LA COQUIZACION

El sometimiento del carbón a un calentamiento en un horno, a temperaturas elevadas y en ausencia de aire desencadena las reacciones de pirólisis que dan lugar al conocido como proceso de coquización. La temperatura comienza a subir desde las paredes del horno hacia el interior por conducción y también por convención al difundirse el gas caliente generado hacia dentro de la carga.

1.2.1.- EVOLUCION DEL PROCESO

La carga cercana a las paredes comienza a calentarse y a evaporar el agua contenida. el proceso progresa hacia el interior mientras que la capa externa comienza a fundirse. La capa fundida representa como una envolvente cerrada sobre la masa de carbón no fundida que se va calentando. Las materias volátiles del interior empiezan a evaporarse. Como la pérdida de carga al paso del gas es mayor en la capa que en el carbón no fundido, este se difunde hacia el interior generando del lado frío agua y alquitranes ligeros mientras que la parte gaseosa se ve obligada a fluir a través de la capa plástica, dando lugar a la porosidad del semicoque que se forma al alcanzar la fase posterior de resolidificación y que se conserva en el coque final.

La porosidad creada en la masa por el desprendimiento de burbujas gaseosas, es de gran importancia en la calidad del coque y será tanto mayor, cuanto más grande sea el tamaño del grano de carbón y menor sea la fluidez del mismo en el periodo plástico. En un coque de calidad media esta porosidad alcanza el 40 a 45% del volumen total de su masa.

La capa plástica avanza hacia el centro del horno y por detrás de ella se va produciendo la resolidificación y la contracción, consecuencia de la cual son las fisuras que se forman perpendicularmente a las paredes del horno. Como el avance de la capa plástica se produce a una velocidad similar desde las dos paredes del horno, finalmente se unirán, la capa de la derecha y la de la izquierda en el centro del horno, formando dos estructuras de coquización diferenciadas que podrían llegar a mostrar distinto espesor si las temperaturas de las paredes no fueran similares.

Al llegar al final del periodo plástico la temperatura continúa creciendo desprendiéndose gases fundamentalmente formados por hidrógeno, dándose los siguientes fenómenos:

- Aumento del tamaño de los cristales grafíticos y reorganización interna de las capas.

- Aproximación de las capas entre sí hasta distancias próximas a la del grafito, producida por la salida del hidrógeno.

Entre 1000 y 1300° C el desarrollo de los cristales y su ordenación, es suficiente para una correcta calidad del coque metalúrgico, y si bien sus características podrían mejorar aumentando la temperatura, el costo del proceso lo hace inviable a escala industrial.

Resumiendo, al final de la resolidificación tendremos una masa formada por una sucesión de pequeños gránulos o fibras que presentan una estructura cristalina sin orden entre sí, pero dentro de cada una de ellas con un ordenamiento muy similar a la estructura plana del grafito, si bien la separación entre las capas es superior a los 3,35 Å (distancia característica entre las capas de grafito) debido a la imperfección de la condensación que ha permitido la permanencia de una cantidad apreciable de átomos de hidrógeno.

El proceso podría continuar hasta temperaturas muy altas, habiéndose realizado ensayos de calentamiento a 2.000-2.500° C donde la estructura cristalina es idéntica a la del grafito con 3,35 Å entre capas.





Figura (ii). En las fotos se muestra el coque utilizado en los ensayos. A la izquierda piedra de coque según sale de los hornos al que denominaremos en CQC2. A la derecha polvo de coque acumulado en la planta de cribaderos, llamado en los ensayos CPC1.

1.3.- OBTENCION DE LA BREA

1.3.1.- LAVADO DE LA NAFTALINA Y EL BENZOL PRESENTE EN EL GAS

Estas dos sustancias presentes en el gas de coque bruto se eliminan mediante el lavado de este con aceite antracénico en un lavador de columna.

El aceite antracénico es un aceite pesado obtenido de la destilación del alquitrán de hulla por lo tanto se trata de un compuesto del mismo origen que el gas de coque con la capacidad de reabsorber partículas de este.

En las columnas de lavado de naftalina ($C_{10}H_8$) se hace entrar el gas por su parte inferior en circuito ascendente, y a contracorriente se ducha con el aceite antracénico de manera que gas y aceite incidan captando este las partículas de naftalina del gas.

1.3.2.- REGENERACION DEL ACEITE NAFTALINADO Y OBTENCION DE LA BREA

El aceite se va concentrando lo que obliga para mantener el rendimiento de lavado al aporte de aceite limpio a la vez que se va extrayendo el aceite naftalinado para su regeneración mediante un proceso de destilación.

En una columna se procesa el aceite concentrado mediante barboteo con vapor de agua, obteniéndose por un lado benzol (C_6H_6) tras la condensación de los vapores producidos durante la destilación y por otro aceite antracénico desnaftalinado.

Como residuo de este proceso queda una masa densa formada por los hidrocarburos policíclicos aromáticos más pesados y poco volátiles. Esta masa se extrae de la columna y se enfría dando lugar a un cuerpo sólido vidrioso que llamaremos Brea.





Figura (iii). Esta es la brea que utilizaremos en los ensayos, extraída del granulador de brea existente en la instalación que denominaremos en los ensayos como AQC3.

2.- EL COQUE DE HULLA COMO PRECURSOR DE MATERIALES GRAFITICOS O GRAFENICOS

2.1.- ANTECEDENTES Y APLICACIONES DE LOS NUEVOS MATERIALES

La principal característica que hace al grafito un material interesante en la preparación de grafenos es su estructura policristalina y anisótropa, compuesta de láminas de carbono (carbono unido covalentemente por enlaces sp^2 tipo grafeno) pero apiladas tridimensionalmente mediante fuerzas relativamente fuertes de Van der Waals. Las dimensiones cristalinas tanto de la lámina (eje a) y de apilamiento (eje c) y una distancia interplanar aproximada de 0.34 Å definen cada grafito y se relacionan con las propiedades de la monolámina de grafenos de él obtenida [24].

La materia prima, en lo que se refiere a grafitos naturales, se ve condicionada por su escasa disponibilidad y localización (China, India, etc. aspectos geopolíticos…). Por otra parte, el alto contenido en cenizas y otras impurezas que suelen presentar puede deteriorar las propiedades de las láminas de grafeno.

La preparación de grafitos sintéticos a partir de precursores de carbono grafitizables (coques principalmente que son materiales precursores de grafito obtenidos a más baja temperatura) requiere la utilización de temperaturas en torno a los 2500 - 3000 ºC para obtener una estructura completamente grafítica, lo que supone un importante costo energético y económico [19].

El grafito es el material precursor por excelencia para la obtención de materiales grafénicos. Cuando los átomos de carbono con hibridación sp^2 se disponen en dos dimensiones en forma de hexágonos fusionados, constituyen la forma alotrópica del carbono conocida como grafenoy es considera la unidad estructural básica de los fullerenos, de los nanotubos de carbono y del grafito [3a].

El grafeno se ha conocido como un nuevo material en química (building block) desde los años 60, pero se ha obtenido por primera vez en el año 2004 [1] por Novoselov y Geim, aislando una capa de grafeno con una cinta de celo en el año 2004.

Los materiales grafíticos como las fibras de carbono, nanofibras de carbono, el grafeno y los nanocomposites basados en grafeno, tienen hoy un coste elevado y una gran importancia en el campo de las aplicaciones industriales, electrónicas y mecánicas [1,2]. Los grafenos presentan propiedades únicas en microelectrónica (circuitos) [3], biofármacos [5], resonadores mecánicos [6], supercondensadores [7], capacitores para el almacenamiento de energía [13a], sensores [4], y transistores [15a]. Los óxidos de materiales pregrafíticos y óxidos de grafeno obtenidos también pueden utilizarse directamente en multitud de aplicaciones, como por ejemplo en catálisis, dispositivos de almacenamiento de energía, etc. Véanse por ejemplo las referencias [25 y 21] sobre preparación de composites de óxido de grafeno con quitosano y el aumento de la resistencia mecánica del polímero resultante y el óxido de grafito como electrodo en baterías.

Los materiales pregrafíticos, a diferencia de los materiales grafíticos que presentan una estructura altamente ordenada, presentan siempre un grado de ordenación inferior (materiales anisótropos) con distancias interplanares entre 0,337 y 0,345 nanómetros. Estos materiales pregrafíticos son excelentes precursores de grafitos a través de tratamientos térmicos a temperaturas en torno a 2500 - 3000 ºC. Sin embargo, únicamente el grupo del INCAR dirigido por Rosa Menéndez et al. [19] ha sido capaz hasta la fecha de producir grafenos directamente a partir de modificaciones del método de Hummers [14,15], y trabajando con coques de diversos orígenes (coques sintéticos, de petróleo y carboquímicos) en la etapa previa a su grafitización.

La utilización de los materiales pregrafíticos derivados de la industria del coque siderúrgico puede ser una alternativa al grafito o a otros materiales precursores ya que presentan en su elaboración mejores

ventajas económicas, medioambientales y estratégicas. Los nuevos métodos de síntesis propuestos podrían permitir su comercialización y tener múltiples aplicaciones (ánodos para la industria del aluminio, síntesis de nuevos catalizadores para el ahorro energético, nuevos materiales compuestos en base polímero//grafito//metal con propiedades eléctricas o conductores//semiconductores o con nuevas propiedades mecánicas, magnéticas, etc.), lo que garantizarían su desarrollo industrial. En este estudio se quiere potenciar el coque de hulla frente a los coques de petróleo y la brea cuyo origen es el alquitrán de hulla o inclusive coques sintéticos de derivados altamente aromáticos tal como, por ejemplo, el aceite de antraceno o naftaleno. Se trata de potenciar exclusivamente los productos pregrafíticos derivados del carbón de hulla y producidos en las coquerías de ArcelorMittal en Asturias.

Nuestro material pregrafítico debe tener de acuerdo con Menéndez et al. [19] un tamaño de partícula entre 70-100 micras (µm). Cuando el tamaño es mayor se precisan tiempos de reacción más largos, o reactivos más oxidantes a los indicados. La separación de las láminas se puede llevar a cabo mediante intercalación con compuestos aromáticos derivados de heptazinas, choque térmico, reducción con hidracina, reducción térmica etc. para la obtención de materiales grafíticos o de óxidos y sulfatos de grafeno y/o grafeno de alto valor añadido [27].

2.2.- OBJETIVOS GENERALES Y ESPECIFICOS

En nuestro proyecto pretendemos transformar un material pregrafitico procedente del coque de hulla y/o brea (que no había sido sometido previamente a temperaturas superiores a 1300 ºC), en un producto grafitizable y expandido (óxidos de grafenos y grafeno), operando por vía química y/o térmica a temperaturas inferiores a 900ºC.

Nuestro interés por las aplicaciones y el potencial de los nuevos materiales energéticos y/o electrónicos, propiedades catalíticas, nuevos composites en base a materiales grafíticos y grafénicos y la posibilidad de su obtención a partir de coque de hulla, según Menéndez et al. [19] y Martín Gil et al [27], nos llevó a fijar en principio como objetivo general de nuestro proyecto la búsqueda de nuevos métodos de síntesis, que fueran menos peligrosos que los propuestos por Hummers et al. [14,15] y que pudieran llevarse a cabo de una forma más fácil, con menos gasto energético y/o de agua y de productos químicos, utilizando como modelo de referencia en nuestro caso el método de Pramanik [20], partiendo siempre del coque carboquímico y de brea como material pregrafítico y haciendo uso de técnicas de dopaje o de procedimientos de intercalación con reactivos químicos blandos (métodos de deposición de vapor químico o CVD) y/o utilizando oxidantes químicos tradicionales y/o métodos de síntesis alternativos al método de Hammers.

Una vez examinada y consultada la bibliografía especializada sobre métodos de obtención y caracterización de materiales grafíticos y grafénicos, se efectuó el diseño de los ensayos choque en base a los siguientes objetivos específicos:

1.- Identificar los mecanismos y procesos de conversión de coques de hulla en materiales grafíticos y/o grafénicos:

- Establecer la secuencia de los procesos de oxidación y reducción por vía química y/o térmica

- Identificar los procesos de sulfatación/oxidación y dopado de los materiales pregrafíticos y la eficacia de los mismos en los ensayos a efectuar.

- Identificar los procesos de reducción térmica y/o química por deposición de vapor químico o con hidrato de hidrazina.

- Estudiar los procesos de sonicación y/o esfoliación en los ensayos a llevar a cabo.

2.- Caracterizar los nuevos materiales sintetizados mediante técnicas de análisis:

- Procedimientos de análisis térmico (AT)
- Técnicas de difracción de rayos X (DRX)
- Técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM),
- Técnicas de microscopia electrónica de transmisión (TEM).

3.- Conocer la eficacia de los métodos de síntesis propuestos:

- Estudiar la eficacia de formación de nuevos composites o materiales compuestos
- Estudiar la eficacia de las técnicas de dopaje y/o de los procedimientos de intercalación con reactivos químicos blandos (métodos de deposición de vapor químico o CVD) en diferentes concentraciones y tiempos
- Estudiar la eficacia del empleo de oxidantes químicos tradicionales: ácido sulfúrico, dicromato de potasio y/o nitrato de sodio para la síntesis de nuevos catalizadores /óxidos de grafeno
- Estudiar la eficacia de las técnicas de sonicación para la obtención de nuevos materiales grafíticos y/o grafenos u óxidos de grafeno reducidos.

2.3.- MECANISMOS O PROCESOS DE CONVERSION: SINTESIS DE MATERIALES GRAFITICOS O GRAFENICOS

La oxidación de grafito con un agente oxidante fuerte para dar lugar al óxido de grafeno se conoce desde el siglo XIX. Este método consiste en el tratamiento de un grafito con ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado y clorato potásico [22]. Desde entonces son numerosas las variaciones que ha sufrido esta metodología, con la idea principal de reducir la peligrosidad y dificultades de manejo de los reactivos utilizados. Destaca el conocido "método de Hummers" que utiliza para el tratamiento del grafito nitrato de sodio, permanganato potásico y ácido sulfúrico concentrado [14].

En la actualidad la preparación de grafeno a partir de grafito o derivados grafíticos por métodos químicos es la vía más prometedora para la producción y explotación industrial a gran escala. En particular la oxidación//exfoliación de un grafito es la metodología más extendida. En ese proceso se genera, tras la oxidación de un grafito, un óxido de grafito que presenta la estructura laminar tridimensional de grafito pero con sus láminas oxidadas tanto en bordes como en planos basales. La separación de las láminas y formación del material denominado óxido de grafeno se produce durante la exfoliación, mientras que la reducción del óxido de grafeno unilaminar, que puede ser producida por distintos métodos, da lugar al grafeno. [19,21]. Otras alternativas que también utilizan grafito pueden ser la intercalación//exfoliación o exfoliación micromecánica [23] si bien esta última no es fácilmente escalable.

Para la producción de cantidades macroscópicas de grafeno se precisa de la exfoliación química del grafito. El grafito es muy versátil y se utiliza mediante tratamientos químicos para la producción de materiales grafénicos, tales como óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO) (también llamado hojas de grafeno funcionalizado o grafeno modificado químicamente, CMG).

En la Figura 1, se muestra un esquema de métodos de exfoliación del óxido grafítico por procedimientos a alta temperatura, por encima de 500ºC, y baja presión atmosférica (parte superior de la figura) y a baja temperatura, aprox. 200ºC y alto vacío (parte inferior de la figura), de acuerdo con Cai y col. [2a]

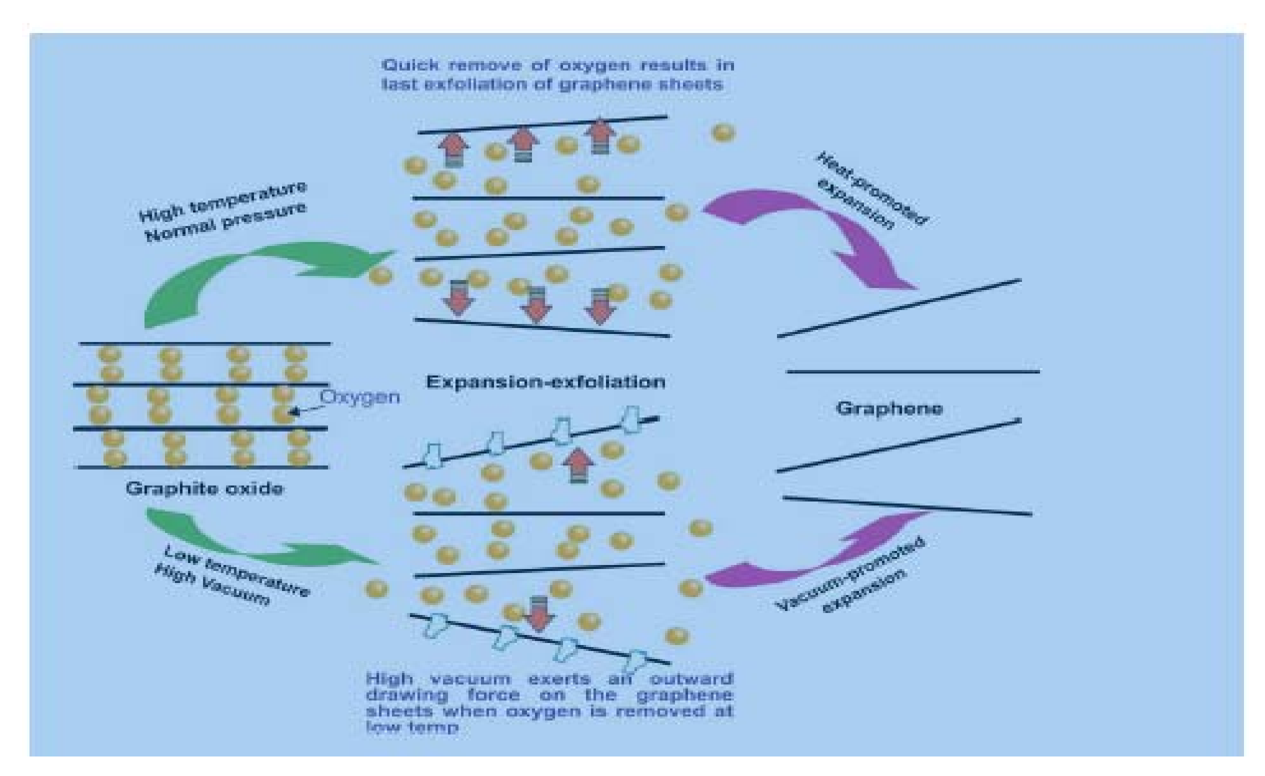


Figura 1. Métodos de exfoliación del óxido grafítico

El grafeno se ha sintetizado por diversos métodos que incluyen el método de cinta adhesiva [8], el de la deposición electrostática de grafeno [9] descomposición térmica o química de materiales grafíticos [10], térmica [11], química [12] y exfoliación mecánica [8], deposición de vapor químico (CVD) [13], etc.

La deposición con vapor químico (CVD) y el crecimiento epitaxial permite la obtención de grafenos con muy pocos defectos. Es el mejor método para la aplicación en la industria microelectrónica

El grafeno generado por reacciones de oxidación (vía química o solución, exfoliación química) encuentra también aplicaciones en otras áreas como sensores, catalizador-soporte, material compuesto (composite), administración de fármacos, y almacenamiento de gases.

Las láminas de grafeno producidos por oxidación química se han utilizado como electrodos para supercondensadores o sensores debido a su alta área de superficie, de acuerdo con Ruoff y col. [7]. El óxido de grafeno es altamente dispersable en agua y podría ser depositado fácilmente sobre sustrato de SiO_2 por recubrimiento del material o spin coating. Tras la reducción, se muestra razonable conductividad eléctrica y por lo tanto se pueden generar semiconductores basados en grafeno [3,18].

En el caso de la exfoliación química, el grafito se convierte en su óxido (GO) o el epóxido por el método modificado de Hummer [14,15] con $KMnO_4$ o utilizando como oxidante clorato de potasio [16] o m-CPBA [17] (para el epóxido).

En nuestros ensayos objeto de estudio se ha elegido un procedimiento de dopado (CVD) con cianurato de melamina sulfatada (que da lugar a heptazinas y/o amoniaco NH3 en el proceso de reducción térmica) y la oxidación (vía química) la proporciona el ácido sulfúrico/dicromato de potasio/nitrato de sodio.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- MATERIAL Y METODOS

3.1.1.- MATERIAS PRIMAS Y REACTIVOS QUIMICOS UTILIZADOS EN LA SINTESIS

En la Figura 2 se recogen las materias primas utilizadas. En la parte superior derecha de la Figura 2 tenemos el Cianurato de Melamina suministrado por la empresa Nachman, se trata del producto de partida para la síntesis del nitruro de carbono polimérico o heptazina. Los materiales pregrafíticos usados se recogen en la parte superior derecha de la Figura 2. el coque en bruto procede de las baterías de ArcelorMittal de Gijón (CQC2) y también el producto en polvo (CPC1), con un tamaño inferior a 100 micras y la brea procedente de destilar el coque o (ACQ3) (ver Figuras (ii) y (iii)).

En la segunda fila de la Figura 2 se muestra el ácido sulfúrico concentrado de Panreac, agente oxidante utilizado para los materiales pregrafíticos y reactivos para la obtención del sulfato de cianurato de melanina (CNM), y para dopar o llevar a cabo la síntesis de nuevos materiales compuestos interlaminares con materiales pregrafíticos.

En los procesos de oxidación se han utilizado dicromato potásico y nitrato de sodio de Panreac y como reactivos reductores, agua oxigenada del 30% en peso e hidracina hidratada de Sigma Aldrich.

En la tercera y cuarta fila (Figura 2) se ofrece la producción de heptazina o nitruro de carbono polimérico y el proceso de dopado de los carbones. Este material se ha investigado en la Universidad de Valladolid en el Laboratorio de Materiales Avanzados del Campus de Palencia de la ETSIIAA y presenta una elevada carga electrostática y excelentes propiedades como material semiconductor tipo n y a partir del mismo se pueden preparar compuestos interlaminares con grafito, y en el caso de este proyecto con materiales pregrafíticos.



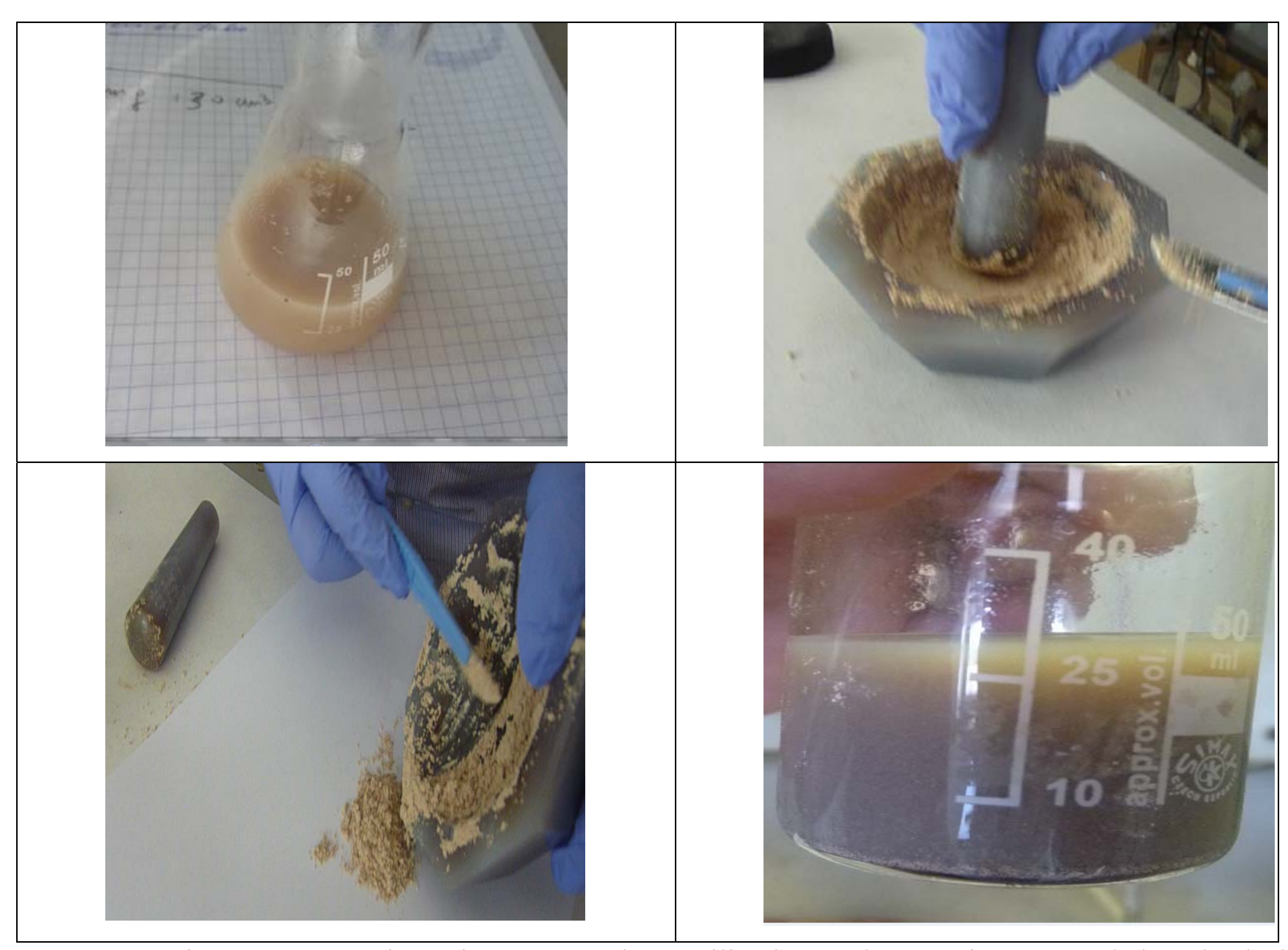


Figura 2: Materias primas y reactivos utilizados en la síntesis y para el dopado de los coques carboquímicos con heptazinas o nitruro de carbono polimérico.

3.1.2.- EQUIPOS Y REACTORES UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO TERMICO POR DEPOSICION DE VAPOR QUIMICO (CVD)

En nuestro caso, y al objeto de intentar mejorar la calidad del grafeno, se ha trabajado con un método que combina el ataque químico de los materiales pregrafíticos (coque y/o brea) y que va seguido de la reducción y deposición del grafeno por deposición de vapor químico (CVD) en un Horno tubular cerámico y cilíndrico de Eurotherm (Figura 3). En la parte superior de la figura se observa el reactor metálico utilizado y sus válvulas, y en la parte inferior el Horno utilizado, trabajando en atmósfera inerte (nitrógeno) y el sistema de extracción de gases.



Figura 3. Reactor y Horno para los procesos de reducción térmica

3.1.3.- EQUIPOS UTILIZADOS EN LA CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

Para este proyecto se ha operado con los siguientes equipos:

- Analizador LECO de C, H, N, y S (parte superior izquierda de la Figura 4).

- Analizador por difracción de rayos X, Phillips del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid (LTI) (parte superior derecha de la Figura 4).

- Microscopios SEM y TEM, pertenecientes al Parque Científico de i+d+i del Campus Miguel Delibes de Valladolid (parte inferior de la Figura 4).

El equipo de SEM es un microscopio de barrido electrónico SEM, FEI-Quanta 200FEG. Opera con un cañón de emisión de campo con filamento Schottky y un voltaje de aceleración entre 0.2–30 kV. Utiliza detectores de electrones secundarios tipo Everhardt-Thornley (alto vacio), LFD (bajo vacio), electrones secundarios GSED (Modo ESEM) y electrones retrodispersados de dos sectores BSED (Alto/bajo vacío). Adicionalmente dispone de un equipo de Microanálisis EDS de rayos X EDAX Génesis.

El equipo de Microscopia de transmisión TEM, modelo JEOL JEM-FS2200 HRP de emisión de campo de 200kV dispone de voltajes de aceleración de 80, 100, 120, 160 y 200 kV. Pieza polar HRP de

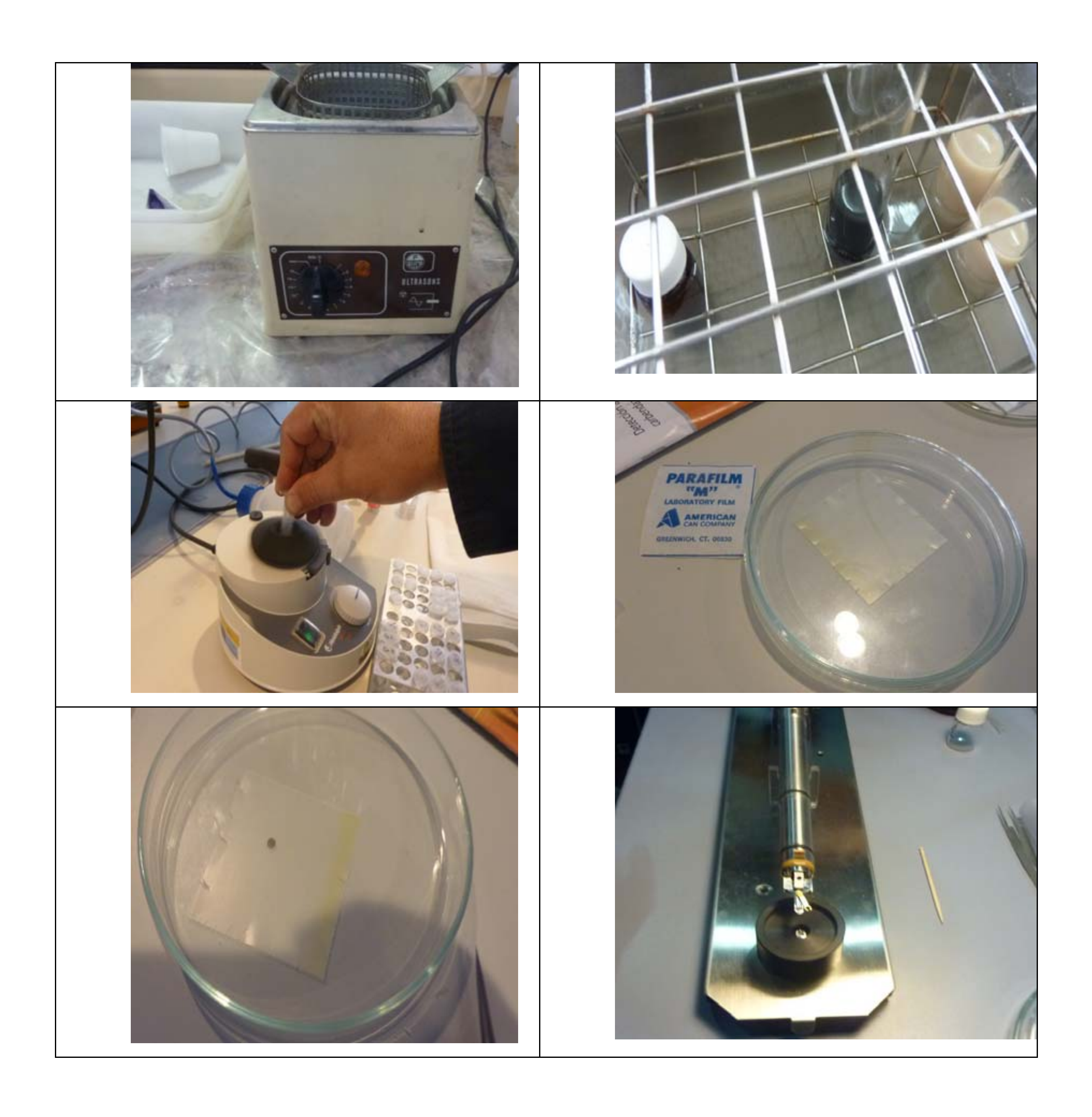
alta resolución (punto: 0.23nm, línea: 0.1nm), movimiento piezoeléctrico del goniómetro, sistema de mínima dosis unidad de STEM con detector HAADF, Z-contrast, filtro de energía Omega integrado en la columna. Imagen filtrada EF-TEM, Cámara Gatan Ultrascan de 2k x 2. Cuenta con sistemas analíticos de espectroscopía EELS (Módulo EELS para Digital Micrograph de Gatan), espectros EELS, mapping elemental, microanálisis DS INCA Energy 250 TEM de Oxford Instruments. Analisis cualitativo, cuantitativo, linescan y mapping elemental, tomografía TEM a temperatura ambiente. Cryo-TEM. Portamuestras disponibles de doble ángulo con ventana de Be. y Holder para Tomografía.



Figura 4. Equipos utilizados en la caracterización de los compuestos sintetizados.

3.1.4.- PREPARACION DE LAS MUESTRAS PREVIO A SU EXAMEN EN LOS EQUIPOS DE MICROSCOPIA

La exfoliación de las muestras se ha llevado a cabo por procesos de sonicación, después de los procesos de oxidación térmica y reducción química. En la parte superior izquierda de la figura 5 se observa el sonicador de ultrasonidos Selecta®, y en el centro un agitador vibrador. Después de sonicar y exfoliar el material sintetizado en metanol, se coloca una gota sobre una mini rejilla de cobre (depositada sobre parafilm, en una cápsula Petri, parte central de la figura). Esta rejilla se lleva a un vástago o soporte en la parte inferior de la figura y por último se introduce para su examen en el equipo de TEM.



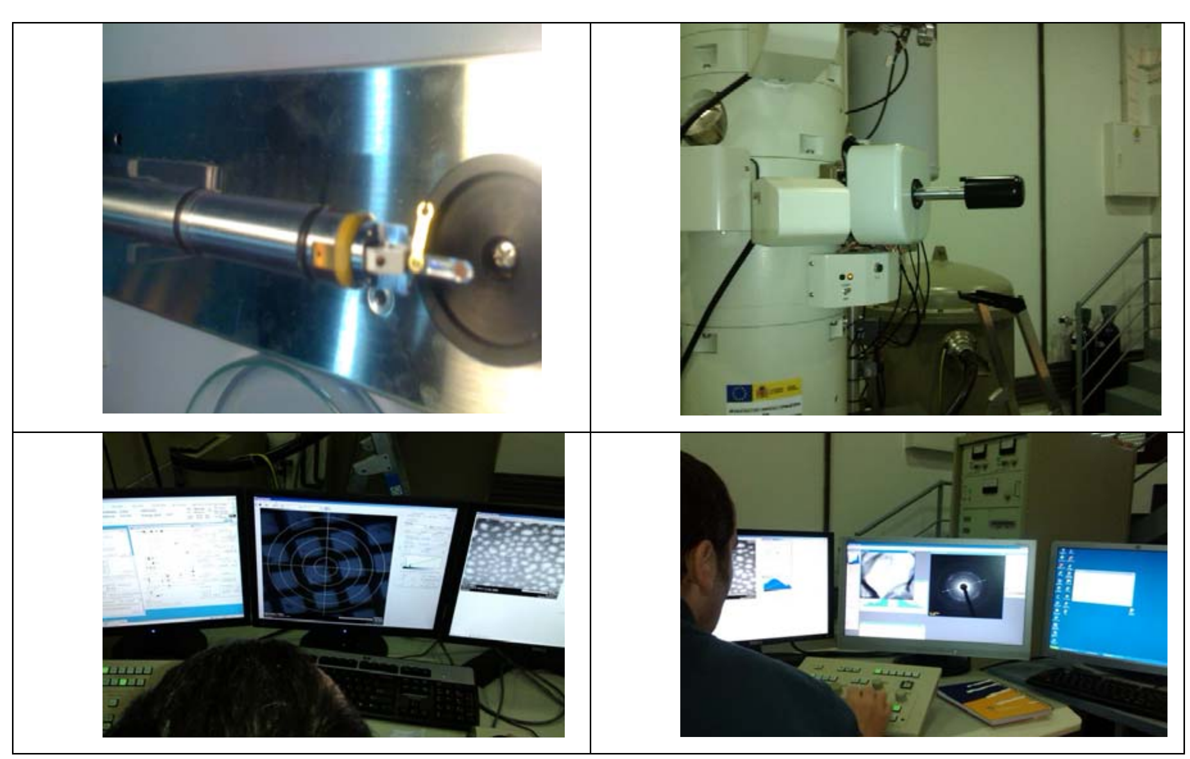


Figura 5. Preparación previa de muestras para su examen en el equipo de microscopía de transmisión electrónico (TEM)

3.2.- ENSAYOS CHOQUE: PROCESOS DE OXIDACION, SULFATACION Y/O DOPADO DE POLVO DE COQUE Y/0 DE BREA Y SU POSTERIOR REDUCCION TERMICA Y/O QUIMICA. CARACTERIZACION DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

A continuación se describen una serie de ensayos choque, efectuados durante los meses de abril y mayo de 2013 en el Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Valladolid, y que han sido diseñados para mostrar la efectividad de los ataques con diferentes oxidantes/reductores, con distintas concentraciones y tiempos y sobre materiales pregrafiticos (coque y brea) de tamaño inferior a 100 micras, al objeto de obtener materiales de interés grafíticos, óxidos grafíticos/grafenos o sulfatos/composites, compuestos intercalares, e incluso grafenos con aplicaciones en la industria química (nuevos catalizadores ácidos), mecánica y o eléctrica, electrónica (materiales energéticos, electrodos para la generación de hidrógeno/oxígeno y o fotosíntesis artificial).

En los ensayos choque se comprueba o verifica el grado de ataque de los procesos de oxidación/sulfatado/dopado de Polvo de Coque (CPC1) (ensayos 1, 3 y 6) y de brea (AQC3) (ensayos 2,4 y 5) y su posterior reducción térmica y química, seguido de exfoliación mediante sonicación (Figura 6, procesos 1-4).

En principio se estudian los procesos de oxidación/sulfatado/dopado (Fase 1-Figura 6) en distintas condiciones de ataque con ácido sulfúrico como oxidante, primero en condiciones suaves (Ensayo 1 sobre coque y ensayo 2 sobre brea) y luego algo más enérgicas (ensayos 3 y ante todo ensayo 6 sobre coque y por el método de Pramanik y ensayos 4 y 5 sobre brea). En todos los casos utilizamos ácido sulfúrico y el polvo de coque y de brea, dopados con cianurato de melanina sulfatada y en distintas proporciones, al objeto de ayudar al proceso de hinchado/dopado o inclusive formación de compuestos intercalares o laminares con los materiales pregrafíticos objeto de estudio. De acuerdo con la Figura 6, vamos a comentar brevemente algunos aspectos de los procesos de síntesis y metodologías utilizadas.

A diferencia del grupo de investigación del INCAR, Rosa Menéndez et al. (19), que trabajan por el método tradicional o modificado de oxidación de Hummer (14, 15), nuestro grupo ha llevado a cabo sus ensayos con otros oxidantes menos enérgicos o procedimientos más suaves. En lugar de trabajar con oxidantes tan peligrosos como el permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico concentrado, nuestro grupo ha efectuado sus primeros ataques sólo con sulfúrico y agentes dopantes y posteriormente utilizando ácido sulfúrico y dicromato potásico, pero sin utilizar nitrato de sodio. Por último hemos creído oportuno llevar a cabo la síntesis del material de coque en polvo, sin dopar y oxidando incorporando el nitrato de sodio al sulfúrico y dicromato, por el método de Pramanik (ensayo 6).

Cuando el $KMnO_{4,,}$ se utiliza, el dióxido de manganeso (MnO_2) generado debe eliminarse mediante un proceso muy laborioso que implica utilizar H_2O_2. La utilización de perclorato de potasio ($KClO_3$) genera un gas muy peligroso (ClO_2), y también cuando se trabaja con ácido metacloroperbenzoico (m-CPBA), que es un peroxoácido de fórmula química $C_7H_5ClO_3$. Para evitar estos inconvenientes, se emplea una oxidación simple con dicromato acidificado, lo cuál no precisa eliminar ningún producto precipitado de la mezcla de la reacción.

Una vez obtenido el precipitado de óxido de grafito, y de acuerdo con los gráficos de las Figuras 1 y 6, el material puede ser hinchado (Fase 1, Figura 6), intercalando o dopando el grafeno con un compuesto poliaromático. En nuestro caso se ha elegido como material dopante el cianurato de melanina sulfatado, ya que se mezcla fácilmente con el polvo de coque y por reducción térmica y mediante deposición por vapor químico (CVD) puede formar heptazina o nitruro de carbono polimérico (Fase 2 de la Figura 6), el cual puede ser intercalado en el coque o brea ensayado.

Alternativamente a la reducción vía térmica con heptazina, se puede utilizar sólo la vía química de reducción con hidracina (Fase 3 de la Figura 6) y/o directamente la vía de exfoliación (Fase 4 de la Figura 6) por procedimientos mecánicos (sonicación), previa funcionalización y/o suspensión de los compuestos sintetizados previamente, o sucesivamente llevando a cabo las cuatro fases de forma consecutiva o etapas previas de la Figura 6.

Después de la sonicación de las sucesivas soluciones que sobrenadan y que contienen hojuelas de óxido de grafeno (GO), se puede completar el proceso de reducción térmica por vía química por reducción por hidracina al 1% y lavado y agitación-vibración. La caracterización se ha llevado a cabo con equipos de difracción de rayos X (DRX) y con equipos de microscopía electrónica (SEM y TEM) del Parque Científico de la Universidad de Valladolid. Nuestro objetivo es obtener una calidad de GO y de grafeno similar a la obtenida por el método tradicional de Hummer y operando con materiales pregrafíticos.

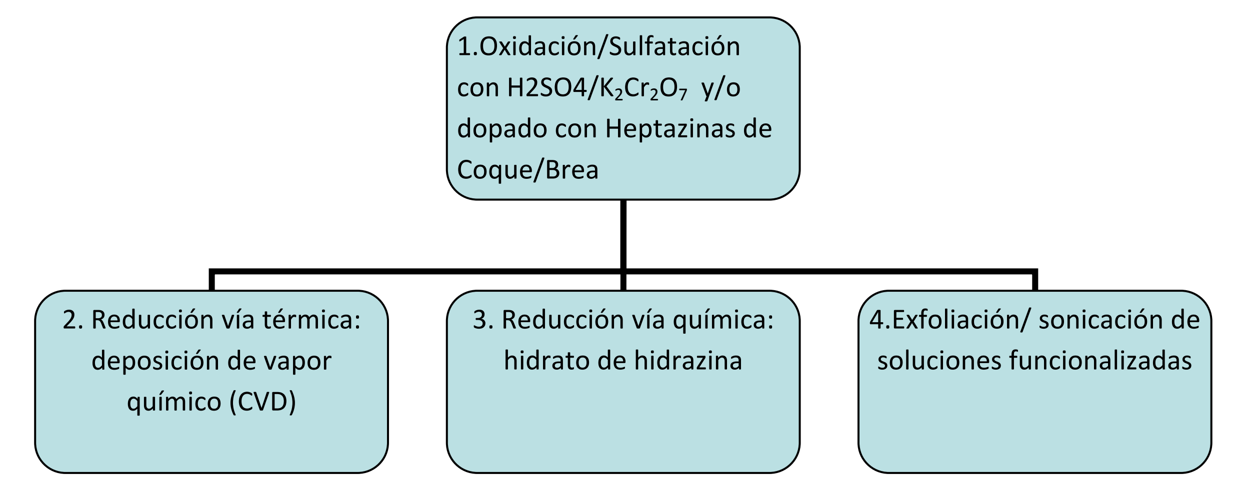


Figura 6. Esquema general de los ensayos choque realizados con materiales pregrafíticos para su oxidación/sulfatación y/o dopado.

3.2.1.- ENSAYO 1. DOPADO DE POLVO DE COQUE Y CNM (relación en peso 1:1) OXIDACION CON SULFURICO 1M Y A 90 ºC Y REDUCCION TERMICA

El material pregrafítico (31,245 g) de coque en polvo (CPC1), molido y tamizado por debajo de las 70 micras con el mortero de ágatas (Figura 7 central), se mezcla en la proporción 1:1, con 35.9 g de sulfato de cianurato de melanina (CNM), preparada previamente por el grupo que dirige el Prof. Martín Gil en la Universidad de Valladolid [36] (Figura 7, parte izquierda), con el objeto de dopar/hinchar el material pregrafítico



Figura 7. Proceso de dopado con cianurato de melanina del polvo de coque

La mezcla pastosa de coque en polvo y cianurato de melamina (CQC2, 24.04.2013), no es homogénea, por ello se trata con 500 ml de una disolución 1M de ácido sulfúrico en caliente a 90ºC durante 4 horas y se mantiene posteriormente en agitación durante 12 horas (Figura 7 derecha). Luego se lava con una disolución de ácido sulfúrico al 5% de ácido sulfúrico. Una vez que se ha conseguido una suspensión homogénea de la mezcla anterior, se procede al proceso de lavado con agua destilada hasta que la disolución tiene un pH próximo a 7. Posteriormente el sólido gris obtenido se somete a un proceso de secado en estufa a 105 ºC durante 12 horas.

Seguidamente el producto se introduce en un reactor con 2 válvulas y se somete dentro de un horno tubular a tratamiento térmico para la reducción parcial del óxido de coque por un proceso de deposición de vapor químico (CVD). Se sigue para ello un programa de calentamiento de 200 ºC a 500 ºC a 50 ºC/min, se mantiene a 500ºC durante 1hora y posteriormente se calienta a 700 ºC a 50 ºC/min. Luego se mantiene isotermo a 700ºC durante 50 minutos y posteriormente se enfría a 20ºC/min., (en atmósfera inerte N2). El rendimiento final es del 44,06 % para el coque tratado.

En el proceso CVD se desprende amoniaco, a medida que se forma heptazina o nitruro de carbono polimérico. También se observa el desprendimiento de SO2 de la válvula del reactor.

3.2.1.1.- CARACTERIZACION POR DRX

Por difracción de rayos X (DRX) se observa en la Figura 8 que el coque en polvo, no se ha expandido para formar el correspondiente material compuesto (coque-CNM), ya que el pico a 26º no desaparece, y ni tampoco aparece un pico de difracción centrado a 12.6º, típico de un material oxidado de grafito (GO).

En la figura 9 se muestran los patrones de difracción de rayos X de grafito (a), óxido de grafito (GO) (b), óxido de grafito reducido (RGO) (c), y grafito sulfatado G-SO3H (d) de acuerdo con el trabajo de Liu et al, 2012 [26]. Vemos que el grafito ofrece (Figura 9a) un fuerte pico en 26,5º. Sin embargo, sólo se muestra un pico a 12,6º para el GO (Figura 9b) y el pico asociado con grafito a 26,5º desaparece por completo (Fig. 9b), lo que indica la inserción con éxito de las especies de oxígeno entre las capas de grafito. Después de la reducción de GO por borohidruro de sodio o con hidracina se vuelve a mostrar para RGO, la desaparición del pico de difracción a 12.6º asociados con GO y la reaparición de un muy débil y ancho pico de difracción que va desde 21,3 hasta 27,6º y centrado en 24,1º (Fig. 1c), lo que sugiere que GO se reduce a grafeno. Después de sulfonación hidrotermal, G-SO3H, este muestra un patrón de difracción de rayos X muy similar a RGO (fig. 1d).

En nuestro caso, se observa en la Figura 8 que se mantiene la posición del pico a 26º, lo que implica que no ha habido proceso de dopado o formación apreciable de óxido de grafito en la muestra. Sí que observamos que al igual que en la Figura 9 (d), nuestro pico muestra un patron de difracción similar al G-SO3H. Esto implica que nuestro coque puede estar algo sulfatado, al menos en alguna proporción. Para comprobarlo se precisa identificar los grupos sulfónicos mediante espectroscopía ir, Raman y/o identificar la presencia del elemento S en XPS o mediante microanálisis SEM. Se conoce que los grafenos o grafitos sulfatados son excelentes catalizadores sólidos para reacciones catalizadas y que transcurren en disolución[26].

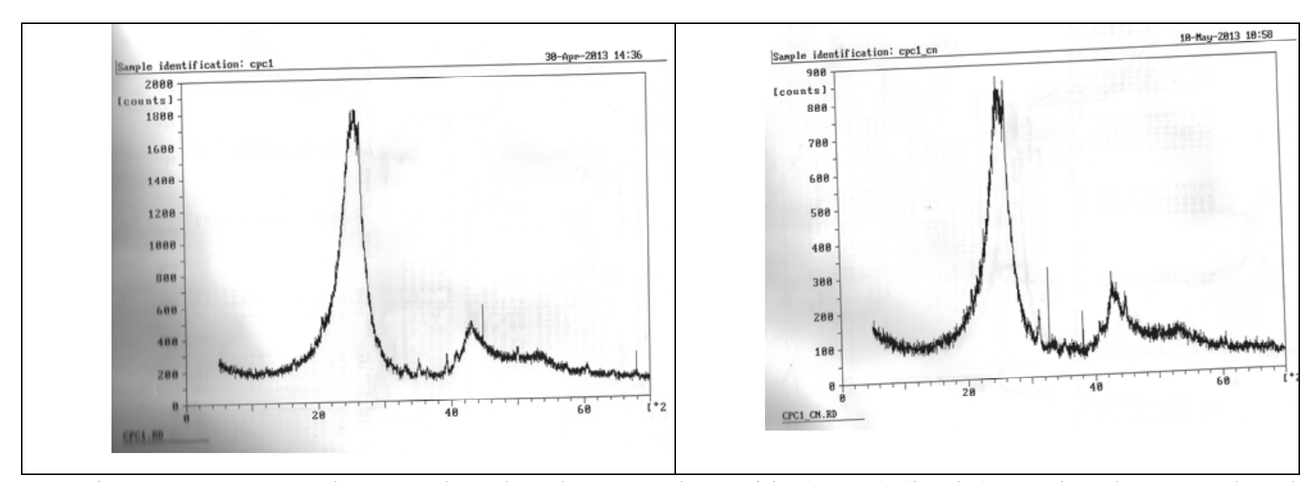


Figura 8. Espectros de DRX de polvo de coque de partida (CPC1) (izqda.) y polvo de coque dopado con grupos R-SO3H (derecha)

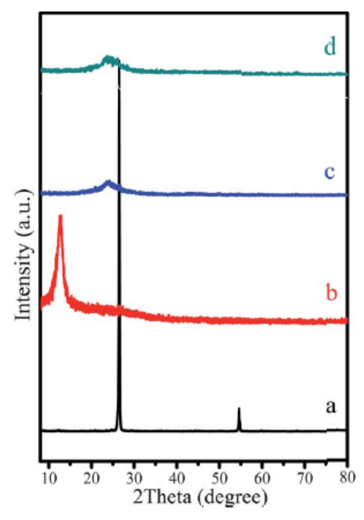


Figura 9. Diagrama de difracción de rayos X de (a) grafito, (b) GO, (c) RGO, y d) G-SO3H

3.2.1.2.- CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA SEM

Por microscopía electrónica (26.04.2013), se observa en la Figura 10 la microestructura del coque dopado y sometido a reducción isotérmica a 700ºC. Vemos que se trata de un coque que no presenta ordenamiento, pero en la Figura 10 (centro izquierda) se aprecia una estructura rugosa que implica que el ataque químico ha sido fuerte. Las estructuras rugosas en los coques tratados térmicamente a partir de 2000º son observadas por microscopia electronica [30]. En nuestro caso se ha llegado a algo similar sin paras de 700ºC.

Nuestro coque no presenta estructura laminar y los poros no son visibles o están cerrados, es decir que no se ha logrado tampoco en el tratamiento térmico y químico la apertura de los poros, por lo que no tiene la estructura típica de carbones activos. En el material se observa la presencia de impurezas, existentes en el polvo de coque carboquímico, aluminio, hierro, calcio, potasio, fósforo y azufre (parte sup. izqda de la figura 10). Un análisis de la capa grafítica (parte central izquierda de la figura 10) presenta una composicion de 91.11% C, 3.60% O, 2.37% Al, 2.48% Si, y únicamente un 0.44% S. Ello implica que a 700ºC el azufre presente, es muy bajo. A 700ºC se ha volatilizado la mayor parte del azufre, inicialmente presente como coque sulfatado y sulfonado C-SO3H. Por consiguiente nuestro coque debe ser tratado isotérmicamente a una temperatura inferior a 700ºC, previsiblemente a 200ºC durante 50 minutos, si se desea que el coque pueda servir como catalizador sólido ácido para reacciones catalizadas y que transcurran en disolución.

Cuanto menos ordenada es la estructura de las paredes de los poros, se trata generalmente de coques muy reactivos. En general se demuestra durante los procesos de gasificación que cuando los carbones grafíticos son más porosos, son menos reactivos que cuando son más densos [28]. Gornostayev y Härkki (2007), demuestran que los coques porosos más grafíticos son menos reactivos a los gases [29]. Está claro que el coque en polvo analizado y tratado térmicamente sigue siendo amorfo (pico ancho a 26º), no es poroso y por consiguiente es muy reactivo a los gases ácidos, pudiéndose formar enlaces o grupos sulfónicos C-SO3H. Ahora bien, el ataque no ha sido lo suficientemente fuerte para formar óxidos grafíticos. El contenido en oxígeno es sólo del 3.60% y parte está como impurezas de silicatos.

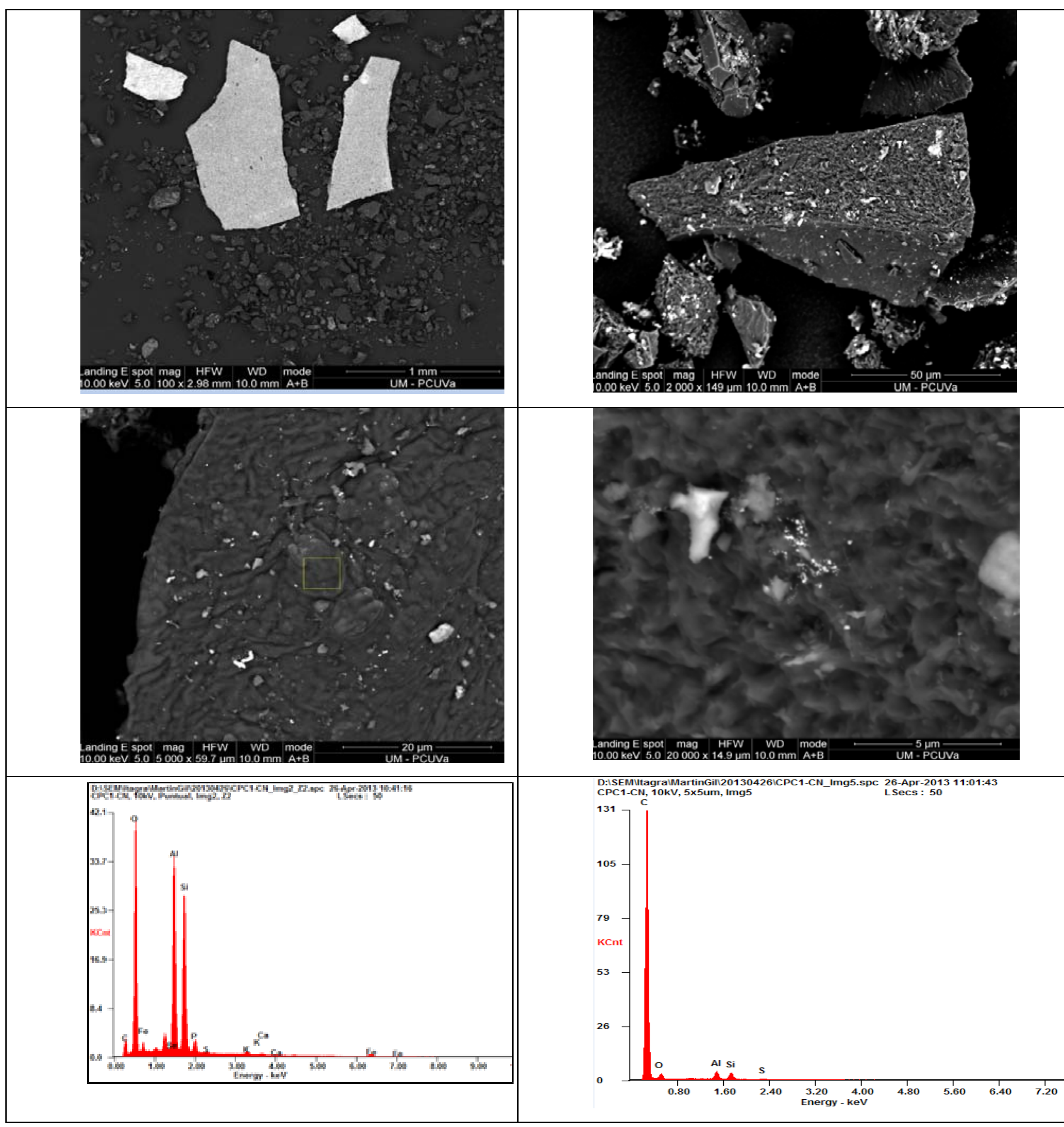


Figura 10. Análisis por SEM de muestras tratadas térmicamente a 700ºC y dopadas de coque y cianurato de melanina con sulfúrico.

3.2.2.- ENSAYO 2. DOPADO DE BREA Y CNM (relación en peso 1:1.3), OXIDACION CON SULFURICO 1M Y A 90 ºC Y REDUCCION TERMICA

Se sigue el mismo procedimiento que el ensayo 1, ahora la mezcla AQC3 (24.04.2013), es de 16,2 gramos de brea molida de 100 micras y de cianurato de melamina sulfatada (CNMS) (21,3 g), (relación 1:1.3). En el proceso de secado y debido a la estructura de la brea, observamos que es más difícil de secar y que se obtiene un material más pegajoso que en el caso anterior, trabajando con polvo de coque. El rendimiento final dentro del reactor y después del tratamiento de recocido isotérmico a 700ºC, durante 50 minutos es sólo del 31% (5,7 gramos de producto grafítico final de color gris y no contiene apenas heptazina (color blanco amarillento), obtenido el 25.04.2013.

3.2.2.1.- CARACTERIZACION POR DRX

Por difracción de rayos X (DRX) se observa en la Figura 11 que la brea dopada, en principio no se ha expandido para formar el correspondiente material compuesto (brea-CNM), ya que el pico a 26º (de la brea ACQ3 sin tratar) no desaparece, ni tampoco aparece un pico de difracción centrado a 12.6º, típico de un material oxidado de grafito (GO) que haya experimentado un proceso de hinchamiento con oxígeno (Figura 11, derecha)..

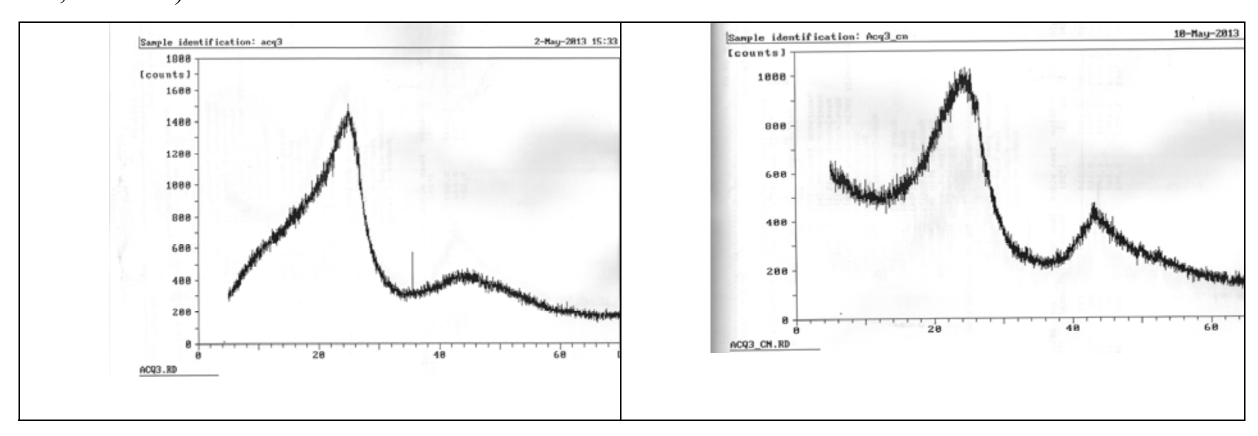
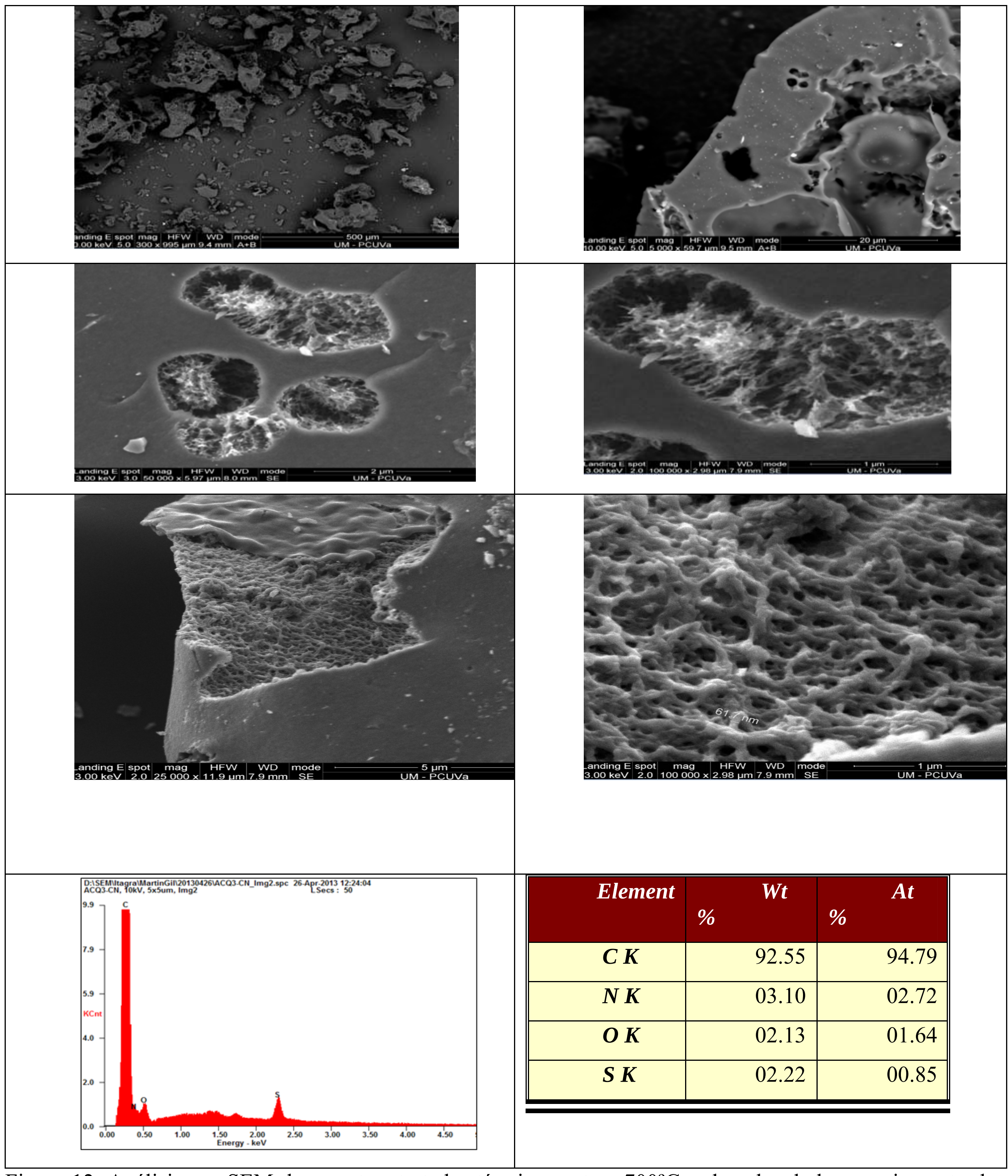


Figura 11. Espectros de DRX de brea (ACQ3) sin dopar (izqda.) y dopada, sulfatada y tratada térmicamente por recocido a 700ºC, 50 min.

Al igual que en el ensayo anterior, nuestro pico de difracción a 26º es similar al de una brea sulfatada C-SO3H. Por consiguiente y al igual que en el caso del coque, la brea puede retener sulfúrico y comportarse como un excelente catalizador sólido ácido, siempre y cuando efectuémos los tratamientos térmicos de recocido a una temperatura próxima a los 200ºC.

3.2.2.2.- CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA SEM

Por microanálisis EDEX, se observa Figura 12 (parte inferior), la presencia de brea parcialmente sulfatada (2.22% S a 700ºC), En la brea vemos que ha aumentado el contenido de azufre respecto al caso del coque (2.22 vs 0.44%). En el material tratado térmicamente se observan la presencia de nanocristales (61.7 nm), que corresponden a la heptazina o nitruro de carbono polimérico (fotografías parte inferior de la figura 12). En el caso de la brea se puede apreciar la formación de una capa de heptazina por debajo de la capa de la brea, y una mayor tendencia que el coque a la formación de asociaciones o dopado parcial de la brea con CNM y también un mayor grado de sulfonación que en el caso del ensayo anterior (coque).



Element	*Wt %*	*At %*
C K	92.55	94.79
N K	03.10	02.72
O K	02.13	01.64
S K	02.22	00.85

Figura 12. Análisis por SEM de muestras tratadas térmicamente a 700ºC y dopadas de brea y cianurato de melanina (CNM) con sulfúrico.

Es lógico que un material más ordenado (brea vs coque), presente mayor capacidad de doparse y/o de sulfonarse y de comportarse como un mejor catalizador sólido ácido.

En la parte central de la figura 12, se aprecia a escala de 1 micra el tamaño de los poros y de las láminas y la estructura porosa de la brea utilizada.

La brea al estar más grafitizada que el coque, tiene más posibilidades para comportarse como un carbón activo y ser un material que puede ser usado en procesos de adsorción de contaminantes, etc. Los materiales más utilizados para esos propósitos son los denominados "negro de carbón", especialmente aquellos carbones que han sido "grafitizados" y que pueden ser utilizados adsorbentes no porosos de referencia gracias a que exhiben una gran superficie externa. La ausencia de porosidad abierta y la alta inercia química les hace útiles a estos carbones vítreos para ser usados como electrodos para aplicaciones electroquímicas y para la adsorción liquido-sólido. Por otra parte, el comportamiento de adsorción (tanto para gases y líquidos) de átomos de carbono altamente porosos, tales como carbones activados es de gran interés debido a su relevancia para las tecnologías tales como el control de la contaminación, la catálisis heterogénea, o de gas y de almacenamiento de energía eléctrica.

3.2.3.- ENSAYO 3. DOPADO DE POLVO DE COQUE Y CNM (en la proporción 1:6), OXIDACION CON SULFURICO 1M y $K_2Cr_2O_7$ A 90ºC Y REDUCCION TERMICA 700ºC.

En este ensayo, se incrementa la proporción de CNM, al objeto de que en mayor proporción, pueda ayudar a la expansión del material pregrafítico. También se incrementa el poder oxidante de la mezcla con la incorporación de $K_2Cr_2O_7$ al ácido sulfúrico (método modificado Pramanik).

Se parte de 14.8 gramos de coque en polvo, por debajo de 100 micras y se prepara una mezcla homogénea junto con cianurato de melanina sulfatado (CNM, 90 gramos), en la relación 1:6 en peso (CPC1 7.05.2013.2). Operamos con 60 cc de H2SO4 concentrado (98% peso) y 15 gramos de dicromato de potasio, y la oxidación la llevamos a cabo durante dos horas, controlando la temperatura, agitando vigorosamente la mezcla en un agitador magnético y operando a temperaturas próximas a 100ºC durante dos horas. En algunos casos se observaron incrementos de temperatura notables y hubo que enfriar y congelar la reacción, no dejando que sobrepasaran los 100ºC. Luego la mezcla se diluye con 60 cc de sulfúrico 1M y se sigue calentando otras dos horas, calentando a 100ºC y la solución cambia de rojo naranja (dicromato) a verde (reducción a cromo 3+) y por último se deja a temperatura ambiente durante toda la noche. Al día siguiente se separa el coque en polvo, lavando con agua acidulada con H2SO4, y decantando y/o centrifugando la disolución resultante. Al final se separan 45,6 g. de polvo gris seco (CPC1 9/05.2013.2).

Seguidamente por reducción térmica y por deposición de vapor químico, se calienta la mezcla en un horno Heraeus de 200 a 700 ºC a 50ºC/min y se mantiene 50 min la temperatura a 700ºC. Se obtiene después del enfriamiento 10,0 gramos de polvo gris, lo que implica un rendimiento del 21,9 %.

3.2.3.1.- CARACTERIZACION POR DRX

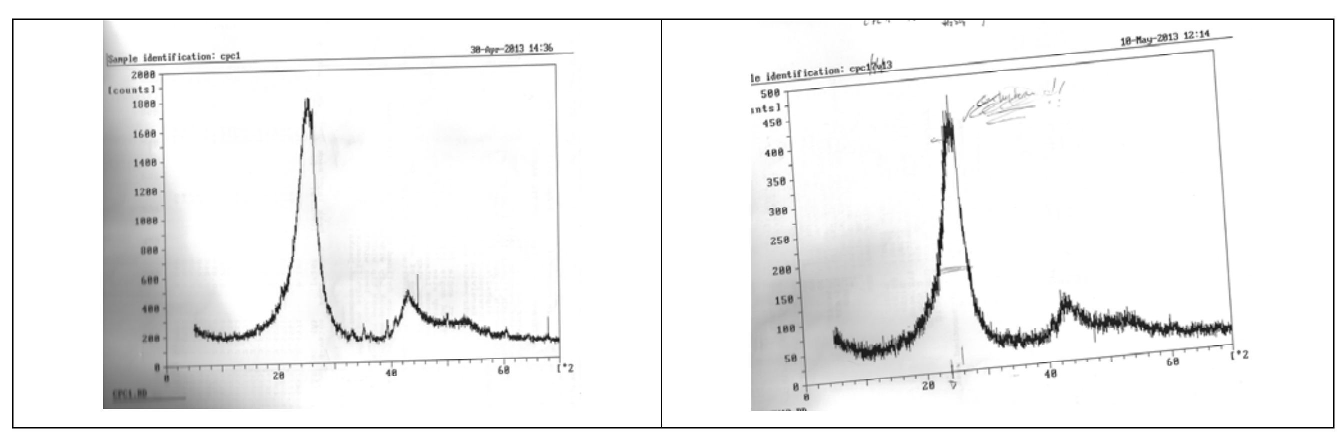


Figura 13. Espectros de DRX de polvo de coque de partida (CPC1) (izqda.) y polvo de coque dopado con grupos R-SO3H (derecha)

Este producto se estudia inicialmente por difracción de rayos X (figura 13) y se observa al igual que en los dos ensayos anteriores que no ha habido modificación del ángulo de difracción a 26.5º del coque de partida (Figura 13 izqda) y que previsiblemente ha sido dopado con grupos R-SO3H (derecha).

3.2.4.- ENSAYO 4. DOPADO DE BREA/CNMS (relación 1: 23 en peso), OXIDACON CON SULFURICO 1M A 90ºC Y REDUCCION TERMICA

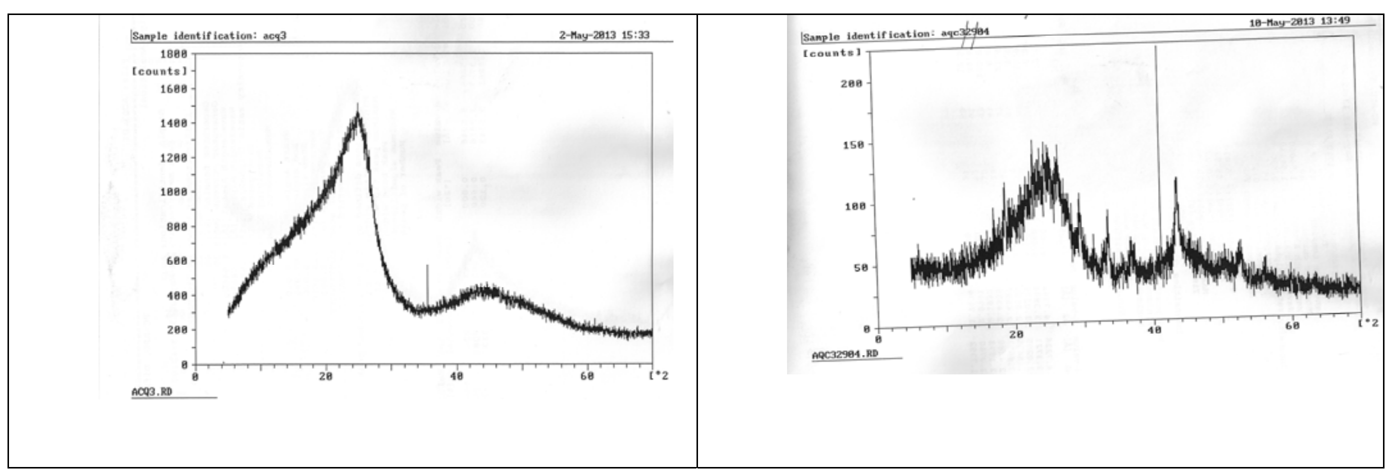
En este ensayo, se incrementa la proporción de CNM de 1 a 23, frente al ensayo 2, al objeto de ayudar a la expansión y/o dopado del material pregrafítico brea (AQC3).

Se parte de 2,0 g de brea molida y tamizada de 100 micras y 47,3 g de CNM sulfatado, mezcla AQC3 (29.04.2013) y se opera como en el ensayo 2, y se obtiene después del tratamiento térmico 2,3 g de compuesto (prácticamente el compuesto obtenido es coque oxidado parcialmente de color negro e impurificado o dopado ligeramente con heptazina de color blanco amarillento. El rendimiento final es muy pequeño (4.7%), ya que prácticamente todo el material dopante o CNMS se ha volatilizado y se deposita sobre la parte fría del reactor como un sólido de color amarillo oro.

3.2.4.1.- CARACTERIZACION POR DRX

Por difracción de rayos X (DRX) se observa en la Figura 14 que la brea dopada, en principio no se ha expandido para formar el correspondiente material compuesto (brea-CNM), ya que el pico a 26º (de la brea ACQ3 sin tratar) no desaparece.

Cuando el material volatilizado de color amarillo oro se lava con H2O2 del 30% y luego con hidrato de hidracina, se forma una suspensión de color naranja. Al lavar el producto obtenido queda adherido al magneto y es muy pegajoso y se trata de una heptazina que ha incorporado grupos azo (figura 14, parte inferior derecha)



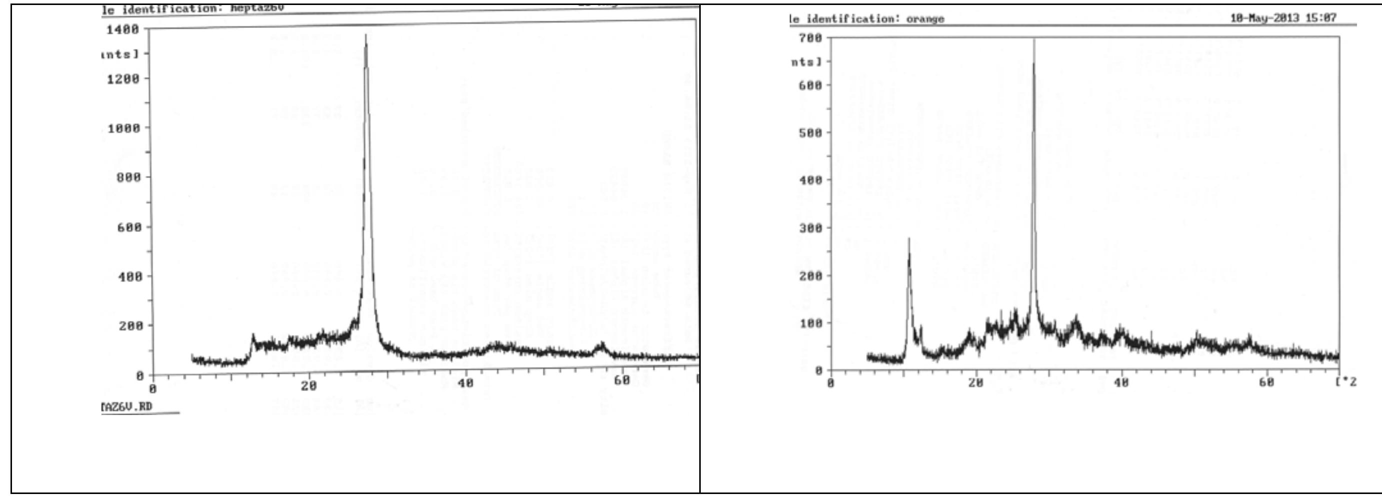


Figura 14. DRX de brea sin dopar y dopada (parte superior). Separación de heptazina o de nitruro de carbono polimérico (parte inferior izqda) y formación de azo-heptazina (parte inferior derecha)

3.2.5.- ENSAYO 5. DOPADO DE BREA/CNM (proporción 1:11 en peso), OXIDACION CON SULFURICO 1M Y K2Cr2O7 A 90ºC Y REDUCCION TERMICA Y QUIMICA

El objetivo de este ensayo es efectuar un ataque de nuestra brea con un agente oxidante más enérgico que en el ensayo anterior o ensayo 4, y por el mismo procedimiento que llevamos a cabo en el ensayo 3 para el coque carboquímico al igual que el ensayo 3. Se trata de procurar hinchar o dopar nuestro material pregrafítico por el método de Pramanik [20], modificado o sín operar con nitrato de sodio.

Se parte de una mezcla de 10 gramos de brea y 113 g. CNM sulfatada (AQC3 7.05.2013) y se oxida como en el ejemplo 1.3 con ácido sulfúrico concentrado y dicromato potásico. Después del proceso de oxidación, decantación, secado se obtiene 88,5 g. de producto. A continuación y por reducción isotérmica a 700ºC durante 50 min y en atmósfera inerte, se consigue obtener 6.4 gramos de producto (AQC3 14.05.2013). El rendimiento es de un 7,2 %.

3.2.5.1.- CARACTERIZACION POR DRX

Por difracción de rayos X (DRX) se observa en la Figura 15 que la brea dopada y oxidada con dicromato y sulfúrico, no se ha expandido para formar el correspondiente material compuesto (brea-CNM), ya que el pico a 26º (de la brea ACQ3 sin tratar) no desaparece (Figura 15 derecha).

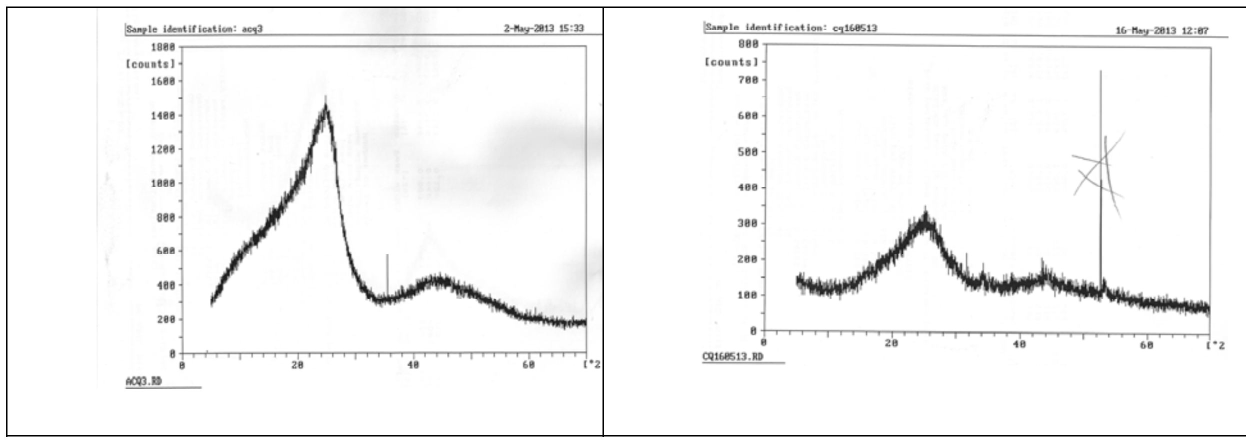
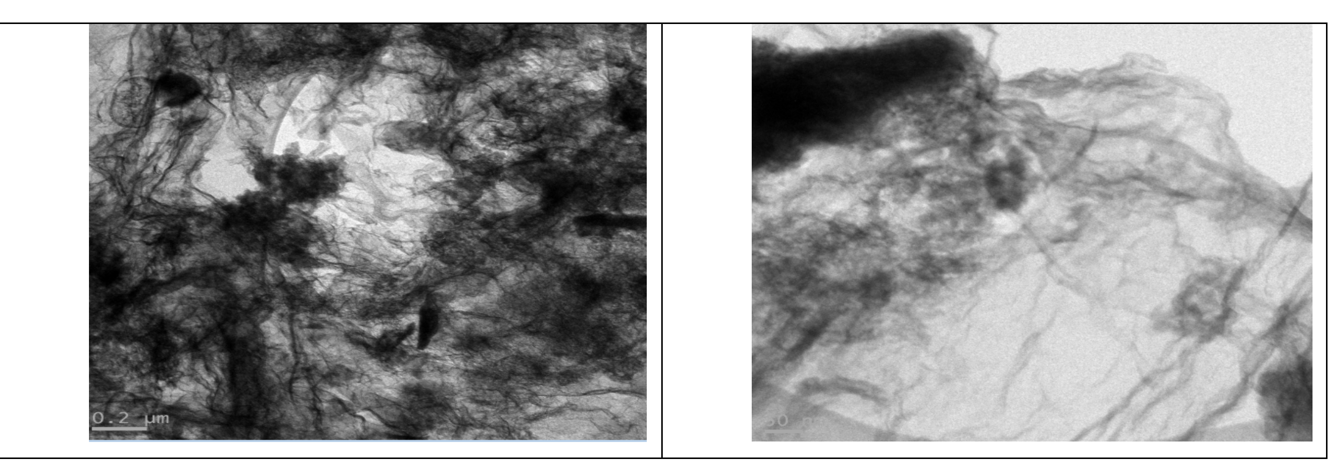


Figura 15. DRX de brea sin dopar (iqda.) y dopada (derecha).

3.2.5.2.- CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA TEM

En la parte superior izquierda de la Figura 16, observamos la presencia de hojas de un material compuesto laminar de nitruro de carbono polimérico con carbono amorfo o con un grado de orden inferior al grafito, depositado y procedente de la brea o material pregrafítico objeto de ensayo. A la derecha de la parte superior se observa una hoja o nano hojuela de nitruro de carbono dopado con brea. En el centro izquierda de la figura 16, se observa un detalle del espesor de una nanohoja de 4 nm y aún con más detalle en la figura del centro derecha.

En la parte inferior izquierda de la figura 16, se sigue observando el espesor de una nanohoja de 4nm y cierto orden en la parte superior derecha. En la parte inferior derecha (Figura 16) se observa con más detalle el borde de la heptacina o nitruro de carbono polimérico presente en la muestra dopada de brea y un cierto grado de orden.



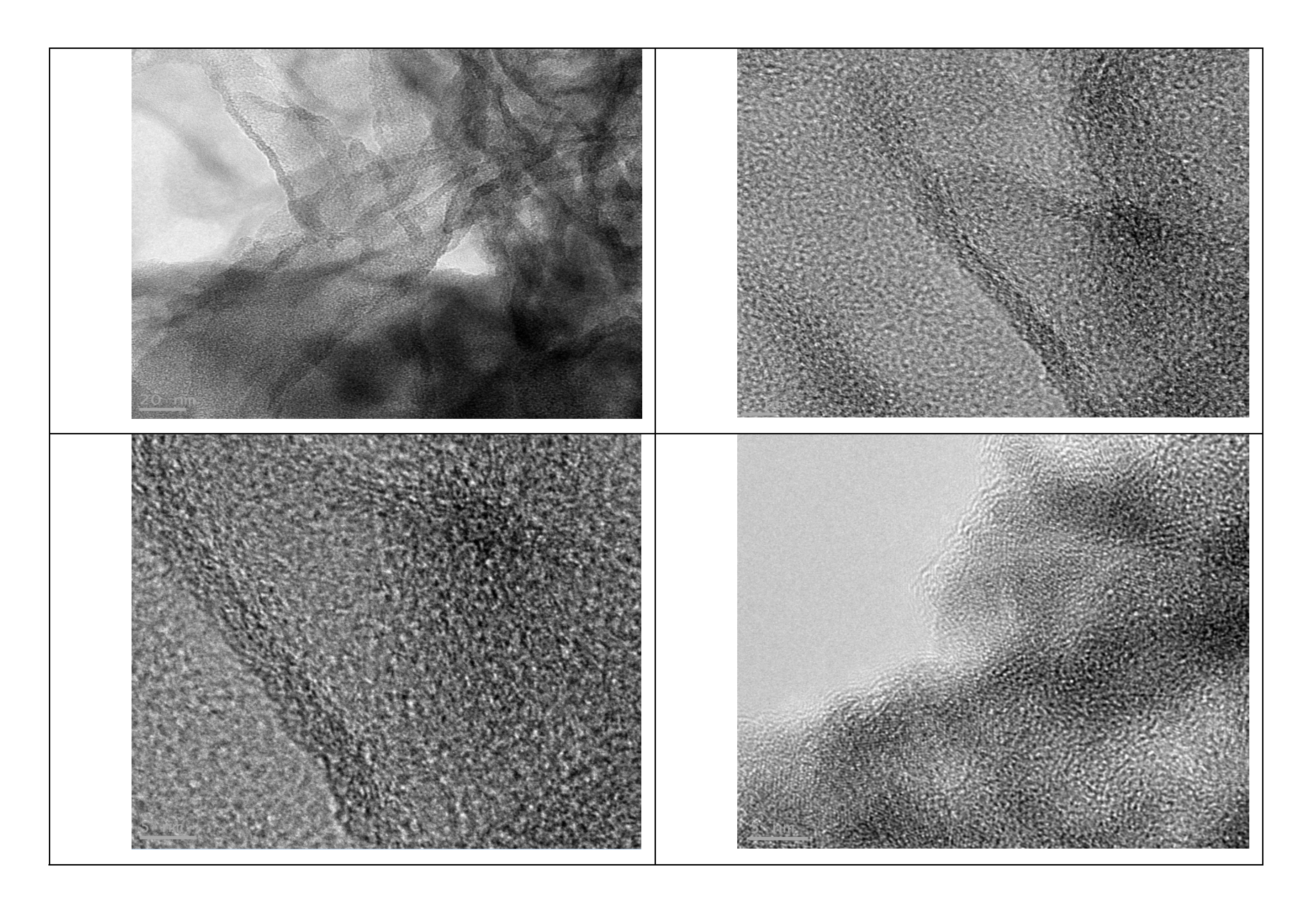


Figura 16. Observación mediante TEM de una muestra sonicada y dopada de brea/CNM en la proporción 1:11 en peso y oxidación con sulfúrico 1M y $K_2Cr_2O_7$ a 90ºC y reducción térmica y química.

3.2.6.- ENSAYO 6. TRATAMIENTO DE PORVO DE COQUE (sin dopar con CNM) POR OXIDACION CON SULFURICO Y $K_2Cr_2O_7$ / $NaNO_3$. REDUCCION QUIMICA SEGÚN EL METODO DE PARAMANIK et al. [20].

Dado que en los anteriores ejemplos y trabajando con oxidantes más suaves no se dopaba adecuadamente el coque (ensayos 1 y 3) y/o la brea (ensayos 2, 4 y 5) y únicamente obteníamos material pregrafítico sulfatado/sulfonado, decidimos llevar a cabo un último ensayo de acuerdo con Pramenik et al en el año 2010 para la síntesis de grafenos a partir de grafitos [20].

En este método se introduce junto con el dicromato potásico, nitrato de sodio, y la reacción se realiza inicialmente a temperatura ambiente durante 5 días y luego a 100ºC, operando con sulfúrico concentrado, es decir mediante una oxidación enérgica. Dado que este método fue propuesto recientemente (2010) y era sencillo de llevar a cabo, hemos creído oportuno conocer si el polvo de coque es capaz ahora de ser oxidado y/o expandido, con este método de oxidación más enérgica. Tenemos que recordar que en este método no se dopa con ningún compuesto aromático. Nuestro objetivo ahora, es saber si podemos conseguir óxidos grafíticos/grafénicos sin dopar y oxidando o expandiendo el polvo de coque con el método de Pramanik.

Brevemente se expone el proceso de síntesis y la evolución del color de la disolución con el tiempo (Figura 17). La reacción se comienza a las 14 horas del 8/05/2013, 5 g. de polvo de coque (CPC1) y 3,79 g. de NaNO3 fueron mezclados en un matraz erlenmeyer de 2l. de capacidad. A continuación la mezcla se mantiene en un congelador a -10 C con constante agitación y se va vertiendo H2SO4 concentrado (375 ml) durante dos horas (hasta las 16 horas).

A continuación se pesa 37,6 g. de K2Cr2O7 y se va adicionando poco a poco y durante dos horas y con constante agitación (hasta las 18 horas). La agitación continúa otras dos horas más (hasta las 20 horas del 8/05/2013).

Seguidamente el matraz erlenmeyer se saca del congelador y se sigue agitando vigorosamente y ahora a temperatura ambiente durante 5 días, hasta el 13/05/2013 a las 14 horas. Observamos que el color de la mezcla inicial gira del amarillo naranja al amarillo y por último gira al verde.

El lunes 13/05/2013 y sobre el mismo matraz erlenmeyer se vierten lentamente 750 ml de H2SO4 al 5% en agua, durante 1 hora y posteriormente la mezcla se mantiene 100ºC (14 a 15 horas). Después de haber adicionado todo el agua se mantiene la reacción durante otras dos horas agitándola vigorosamente (15 a 17 horas). El sólido se separa de la mezcla de reacción utilizando una centrífuga para remover el oxidante soluble en agua y otras sales inorgánicas. El sólido se lava 6 veces con 3% H2SO4, seguido de 3 veces al 3% de HCl. Cada vez que se lava el sólido se somete a ultrasonicación y se recoge por centrifugación. Por último el óxido grafítico resultante (OG-CPC1) se exfolia fácilmente por ultrasonicación (14.052013) dispersando en agua-metanol el óxido de grafeno. Se obtiene sólo 600 mg de óxido grafítico (OG-CPC1), y un rendimiento de un 12% en peso. Por último el óxido grafítico bien dispersado se reduce finalmente a hojas de grafeno por reducción con hidracina al 1% y durante dos horas. El material se sónica durante dos horas más y se dispersa la muestra en metanol y se caracteriza el material sobrenadante por difracción de rayos X y por TEM, y se obtiene sólo 60 mg, o un 1.2% de rendimiento, respecto al material de partido (5 gramos de coque en polvo).

Pramanik recomienda para la estabilización de las hojas de grafeno hidrofóbicas utilizar trietanolamina en lugar de amoniaco o potasa [20], y antes de la reducción con hidracina. En nuestro caso hemos considerado llevar a cabo el ensayo de sonicación solo con hidrato de hidracina y metanol.

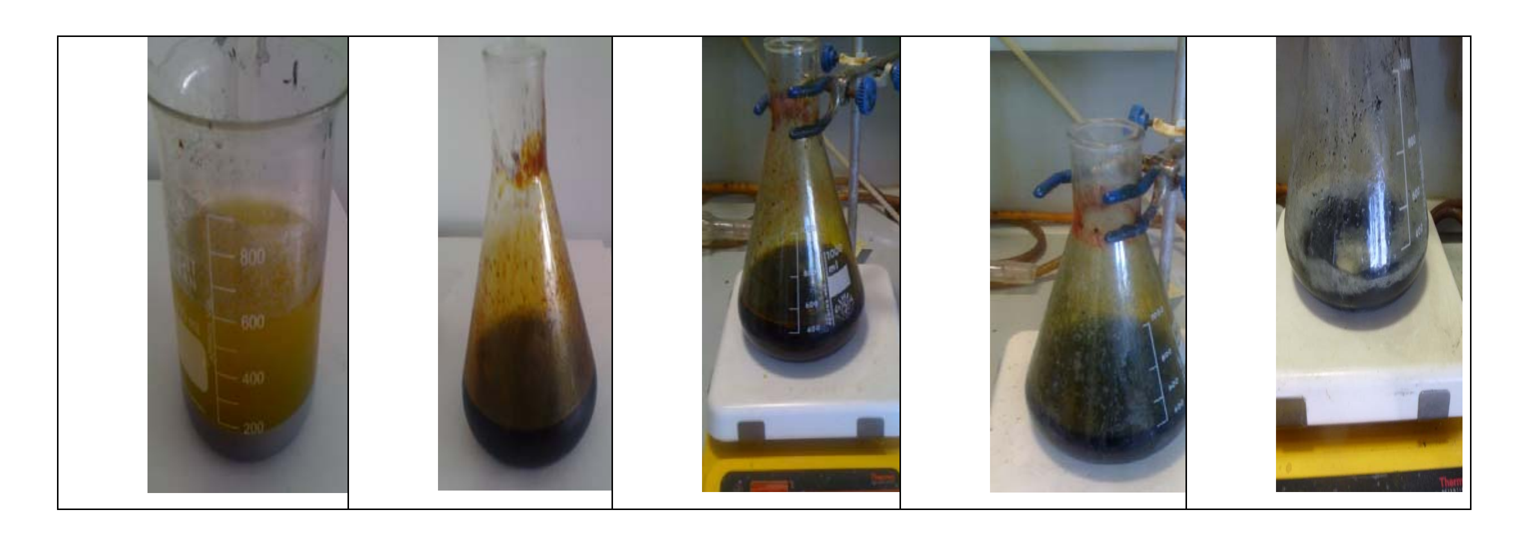


Figura 17. Evolución del color de la mezcla crómica en el transcurso de la reacción.

(1ª 8/5/2013, 16:22 h amarilla; 2ª 18.33h rojo naranja; 3ª 20.38 h; 4ª 13/5/13 14:03 h verdosa y 5ª 20.23 h verde.)

3.2.6.1.- CARACTERIZACION POR DRX

En la Figura 18 observamos que se mantiene la posición del pico a 26º, antes y después del ataque mediante el método de Pramanik [20]. Ello implica que al igual que en la Figura 9 (d), nuestro pico muestra un patron de difracción similar al G-SO3H. No obstante del espectro de difracción no se observa alteración apreciable en la muestra y no se infiere la formación de una estructura ordenada grafénica o de óxidos de grafito.

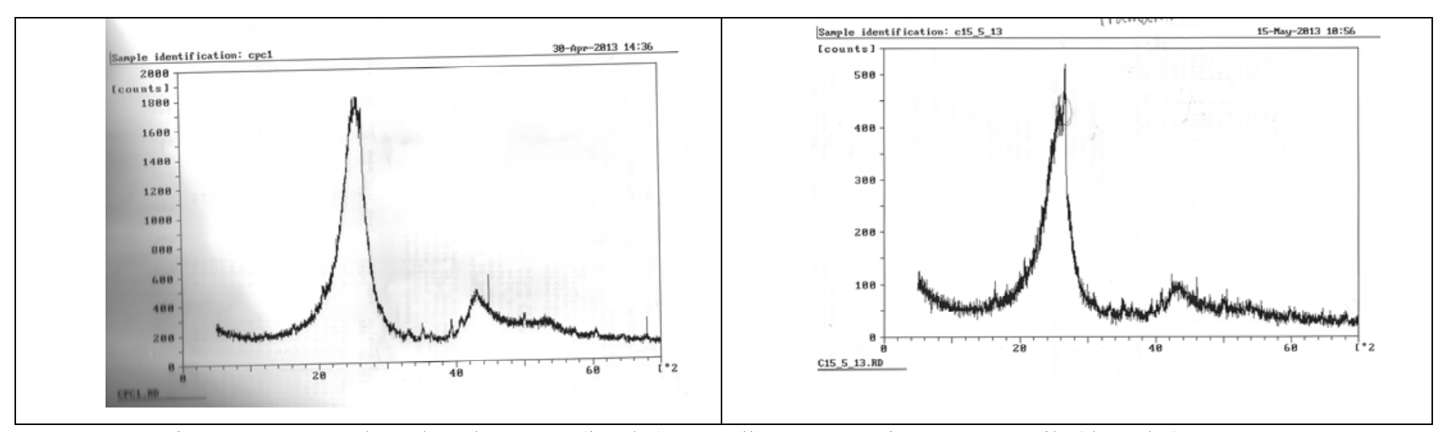


Figura 18. DRX de polvo de coque (izqda.) y mediante tratamiento Pramanik (derecha)

3.2.6.2.- CARACTERIZACION POR MICROSCOPIA TEM

En la figura 19 se observa claramente como nuestro coque amorfo o con un grado de orden inferior al grafito, se ha transformado en un coque ordenado parcialmente en estructuras en mosaico y dentro de ellas se aprecian nanohojas correspondientes a un material grafitizado y expandido de 3,35 a 3.50A. En DRX mediante difractómetro de polvo, no se apreciaba cambio en la posición del pico de difracción a

26º. Ahora observamos claramente en la parte superior izqda. de la figura 20, la presencia de una nanohoja de coque y un detalle de la misma muestra los dominios cristalinos con distintas orientaciones o estructura en mosaico.

En el centro izqd de la Figura 19, se observa el detalle de un dominio y en el centro derecha los planos del dominio o líneas ordenadas. Se aprecia claramente un cristal grafítico expandido de 10 nm.

En la parte inferior izqda. vemos el borde de la hojuela y el orden a corto alcance de un coque no grafitizado en su totalidad, pero si en las nanohojas que se observan en TEM.

Por último en la parte inferior derecha tenemos un cristal perfecto de espesor 5nm y se ven de forma muy clara e intuitiva el cambio de orientación que aparece entre los planos a-a y a-b. Este estudio permite concluir que el método de Pramanik permite la obtención de material grafítico a partir de un material pregrafítico y amorfo o poco ordenado, como el coque procedente de las baterías de ArcelorMittal.

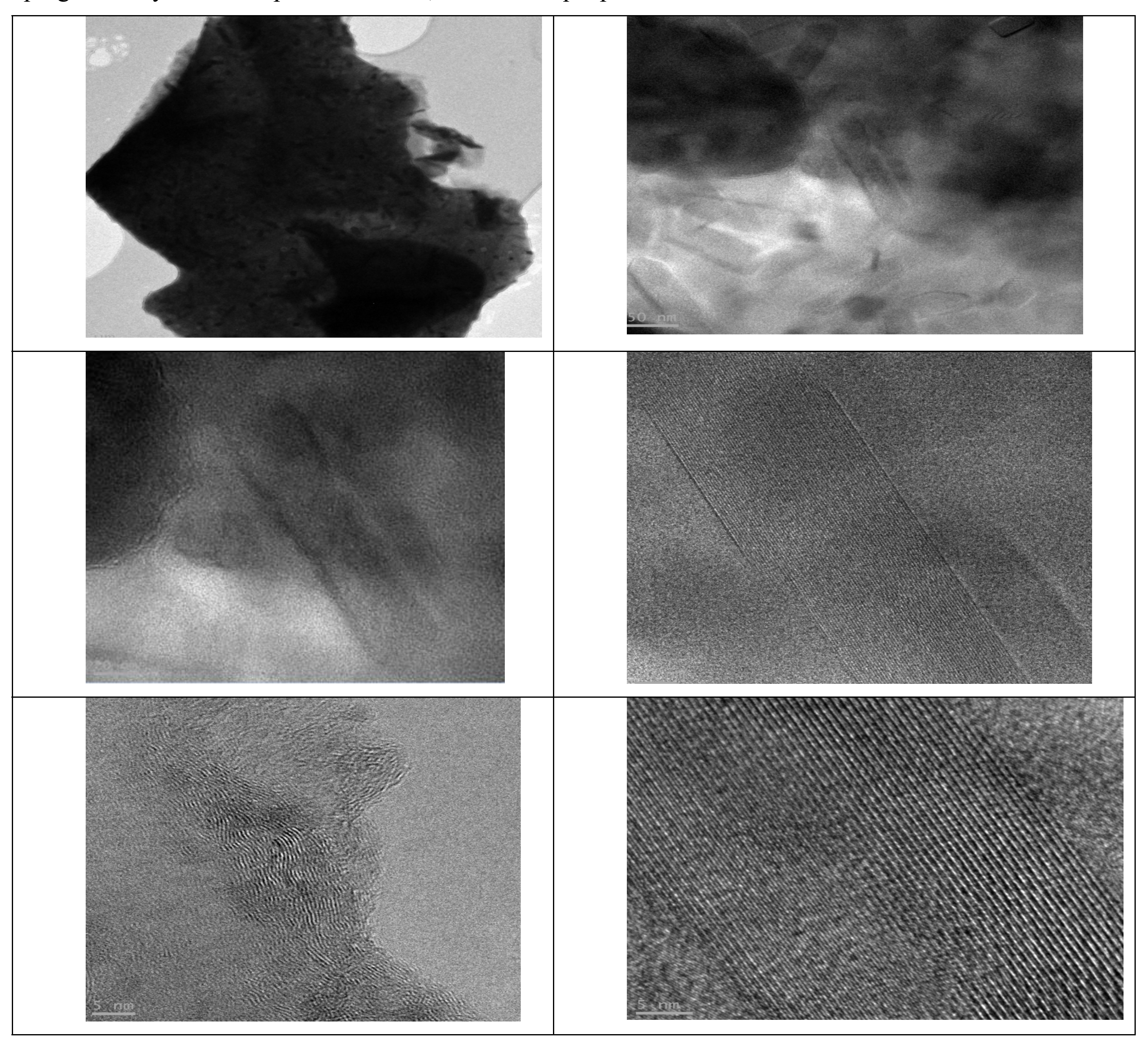


Figura 19. Presencia de hojuelas, estructuras en mosaico y dominios y monocristales en una muestra de polvo de coque (sin dopar con CNM) y que ha experimentado un proceso de oxidación con ácido sulfúrico y $K_2Cr_2O_7$ / $NaNO_3$ y posterior reducción química con hidrato de hidracina al 1%, según método de Pramanik et al. [20].

Se sabe que los coques porosos se componen de unidades estructurales en forma de láminas que varían en tamaño y forma dependiendo de la estructura química de los carbones iniciales utilizados. Las estructuras en forma de laminilla, que hemos conseguido observar por TEM son las llamadas unidades estructurales básicas (BSU), Estas unidades se caracterizan por tener diferentes tamaños (hasta 50 A), dependiendo del rango de carbón. A medida que aumenta la temperatura, las BSU tienden a la reorientación mutua en el espacio de acuerdo con la dirección 002. También se unen formando Dominios Orientados Moleculares (MOD). El tamaño de MOD depende tanto de rango de carbón y de su composición (contenidos de H y O) (Rouzaud y Oberlin, 1990). Recientemente, Gornostayev y Harkki (2007) [29] han encontrado cristales de grafito desarrollados como intercrecimientos foliados en la superficie porosa de una muestra de coque de alto horno. La formación de los cristales de grafito sobre una superficie de coque de alto horno puede llegar a disminuir su reactividad. Esto es consistente con los trabajos de Rouzaud et al. (1998) y Matsuoka et al. (2005), que encontraron que los carbones porosos más grafitizados eran menos reactivos durante la fase de gasificación, que los carbones más densos.

4.- CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION DE FUTURO

4.1.- CONCLUSIONES

I. Hemos observado por primera vez mediante Microscopía de Transmisión electrónica (TEM) la presencia de hojuelas, estructuras en mosaico y monocristales en una muestra de polvo de coque amorfo procedente de ArcelorMittal aplicando el método de Pramanik sin dopado previo (ensayo 6). Adicionalmente este grafito ha experimentado un proceso de expansión de 3.35 a 3.50 A. Por consiguiente se ha cumplido nuestro objetivo general: "Se ha conseguido transformar un material pregrafítico procedente de coque de hulla en un producto grafitizable y expandido y sin haber sido sometido previamente a tratamientos térmicos de grafitización a temperaturas superiores a los 1500 C".

II. También se ha identificado por primer vez por TEM, la presencia de un material compuesto laminar de nitruro de carbono polimérico dopado con carbono amorfo o con poco orden, procedente de brea de hulla (ensayo 5). Se observa claramente una nanohoja de nitruro de carbono dopada con brea y de un espesor de 4 nm y su borde con un cierto grado de orden. Por consiguiente también se ha conseguido nuestro objetivo de sintetizar un material compuesto laminar de nitruro de carbono a partir de un material pregrafítico derivado de la brea de hulla.

III. También hemos identificado por microanálisis SEM (EDEX) la presencia de Azufre y la formación de catalizadores sólidos ácidos, a partir de materiales pregrafíticos (coque y hulla),

IV. Se ha observado por TEM Y DRX, la presencia de monocristales de nitruro de carbono, y material grafitizable, pero no se han obtenido ni óxido de grafeno, ni grafeno en cantidad apreciable, utilizando oxidantes suaves, tipo Pramanik modificado, sin usar nitrato de sodio.

V. Hemos identificado los procesos de conversión del coque de hulla en materiales grafénicos (1º. Etapa de oxidación/sulfatación/dopado, 2º. Reducción vía térmica (CVD), 3º. Reducción vía química (hidracina) y 4º. Exfoliación o sonicación de soluciones funcionalizadas (con amoniaco y/o con especies con anillos aromáticos)) y caracterización de los materiales obtenidos por DRX y SEM/TEM o microanálisis EDEX, de acuerdo con los objetivos específicos establecidos en el proyecto.

4.2.- LINEAS DE INVESTIGACION FUTURAS

Efectuar oxidaciones suaves y verdes o respetuosas con el medio ambiente, mediante procedimientos de “Green Chemistry” a partir de recursos disponibles a menor coste, como los materiales pregrafíticos derivados del carbón de hulla.

Uso de reactores de Microondas y/o Ultrasonidos, trabajando a media-baja presión, al objeto de poder sintetizar óxidos de grafenos y grafenos de forma mas segura y respetuosa con el medio.

Fabricación de compuestos laminares y/o dopaje del coque de hulla para diseñar electrodos, catalizadores, etc.. a menor coste.

BIBLIOGRAFIA

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang,, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Fissov. Science 306 (2004) 666.

[1a] C. Berger, Z.M. Song, X.B. Li, X.S. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayo, T.B. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Science 312 (2006) 1191.

[2] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6 (2007) 183–191.

[2a] M. Cai, D. Thorpe, D. H. Adamsonb, H. C. Schniepp. J. Mater. Chem., 22 (2012) 24992

[3] S. Gilje, H. Song, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, Nano Lett. 7 (2007) 3394.

[3a] A.K. Geim, K.S. Novoselov. Nat. Mat. 6 (2007) 183.

[4] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S.

Novoselov, Nat. Mater. 6 (2007) 652.

[5] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, J. Am. Chem. Soc. 130 (33) (2008) 10876–10877.

[6] J.T. Robinson, M. Zalalutdinov, J.W. Baldwin, E.S. Snow, Z. Wei, P. Sheehan, B.H.

Houston, Nano Lett. 8 (10) (2008) 3441–3445.

[7] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Nano Lett. 8 (10) (2008) 3498–3502.

[8] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V.

Grigorieva, A.A. Firsov, Science 306 (2004) 666.

[9] A.N. Sidorov, M.M. Yazdanpanah, R. Jalilian, J. Ouseph, R.W. Cohn, Sumanasekera, Nanotechnology 18 (2007) 135301.

[10] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M. Treacy, Adv. Mater. 10 (1998)

1472.

[11] C.S. Hannes, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, H.A. Douglas,

R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, J. Phys. Chem. B 110 (2006)

8535–8539.

[12] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Adv. Phys. 51 (2002) 186.

[13] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, G. Comsa, Science 264 (1992) 261.

[13a] Y.Si, E.T. Samulski. Chem. Mater. 20 (2008) 6792

[14] W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (6) (1958) 1339.

[15] H.A. Becerril, Mao Jie, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, ACS Nano 2 (3) (2008) 463–470.

[15a] N.Mohanty, V. Berry Nano Lett. 8 (2008) 3498

[16] M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M.

Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, Chem. Mater.

19 (18) (2007) 4396–4404.

[17] J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, C.E. Hamilton, J.H. Kang, S. Chakraborty, W.

Guo, K.F. Kelly, A.R. Barron, W.E. Billups, J. Am. Chem. Soc. 130 (16) (2008)

5414–5415.

[18] S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Nano Lett. 7 (7) (2007) 1888–1892.

[19] R. Menéndez López, P. Alvárez Rodriguez, U.A. Sierra Gómez, C. Blanco Rodríguez, M. Granda Ferreira, M. Santamaría Ramírez. Método de obtención de óxido de material pregrafítico, óxido de grafeno o grafeno a partir de materiales pregrafítico. Oviedo (CSIC). Solicitud Patente de invención P201330348 (Ungria). Madrid. 12-03-2013

[20] S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik. Materials Science and Engineering B 167 (2010) 133–136.

[21] Z. González, C. Botas, P. Alvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menendez. Thermally reduced graphite oxide as possitive electrode in vanadium redox flow batteries. Carbon, 50 (3) (2012) 828-834.

[22] L. Staudenmaier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 31,(1898) 1481-1487.

[23] K.S. Novoselv, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 36 (5696), (2004), 666-669.

[24] C. Botas, P. Alvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. The effect of the parent graphite on the structure of graphene o oxide. Carbon, 50 (1), (2012) 275-282).

[25] D.L. Han, L.F. Yan, W.F. Chen, W. Li. Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state. Carbohyd. Polym., 83 (2011) 653–658

[26] F. Liu, J. Sun, L. Zhu, X. Meng, C. Qi, F.S. Xiao, Sulfated graphene as an efficient solid catalyst for acid-catalyzed liquid reactions. J. Mater. Chem. 22, (2012) 5495

[27] R.C. Dante, P. Martín-Ramos, F.M. Sánchez-Arévalo, L. Huerta, M. Bizarro, Luis M. Navas-Gracia, Jesús Martín-Gil. J. Solid State Chem.JSSC-12-129, Ref. YJSSC17884

[28]M. Krzesińska, S. Pusz, Ł. Smędowski. Characterization of the porous structure of cokes produced from the blends of three Polish bituminous coking coals.International Journal of Coal Geology 78 (2009) 169–176

[29] S.S. Gornostayev, J.J. Härkki, J.J. Graphite crystals in blast furnace coke. Carbon 45 (2007)1145–1151.

[30] M. Legin-Kolar, A. Radenovic, D. Ugarkovic. Changes in structural parameters of different cokes during heat treatment to 2400º C, Fuel 78 (1999) 1599-1605

Anexo fotográfico de los ensayos microscópicos:

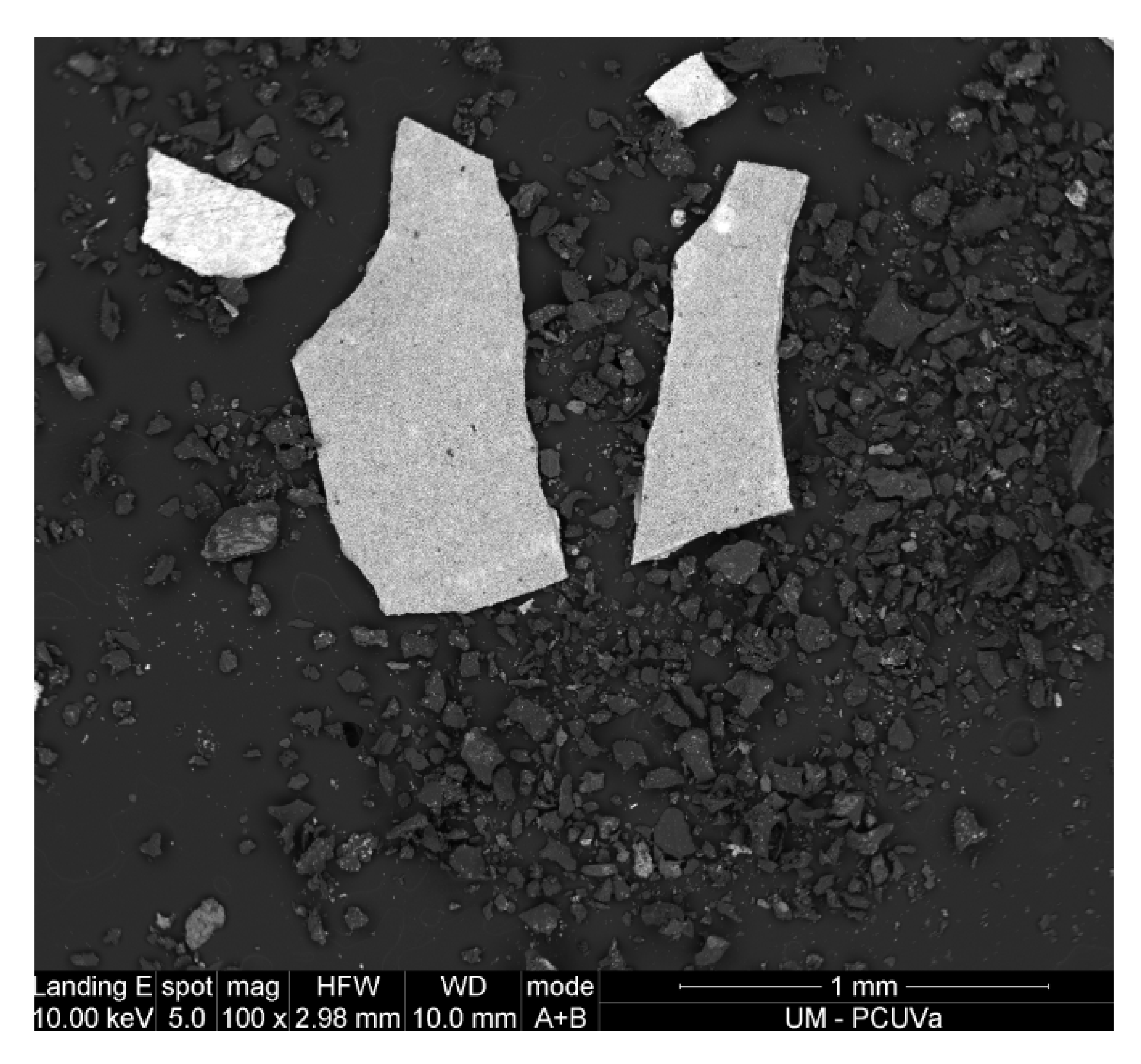


Figura 10, foto A

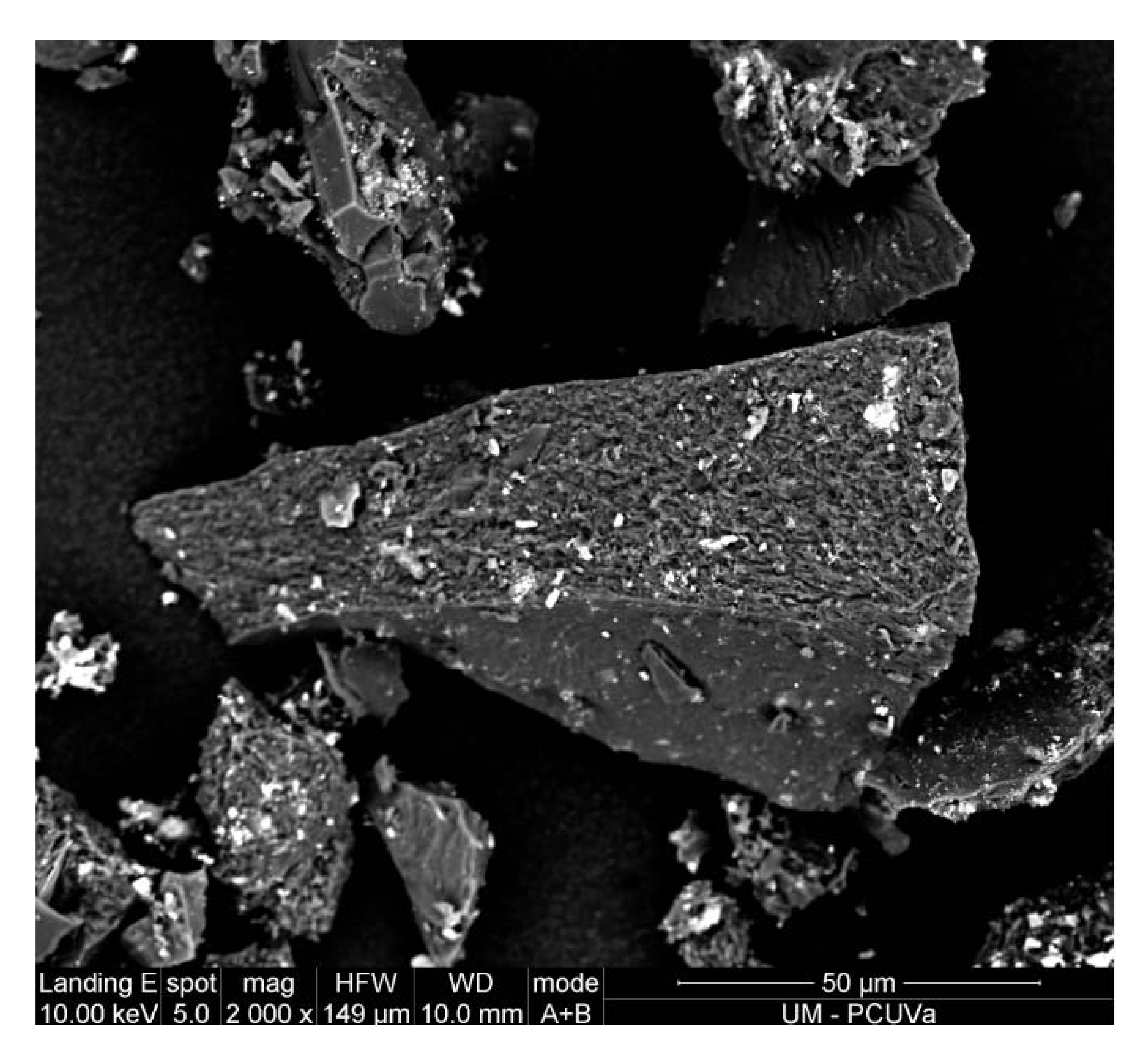


Figura 10, foto B

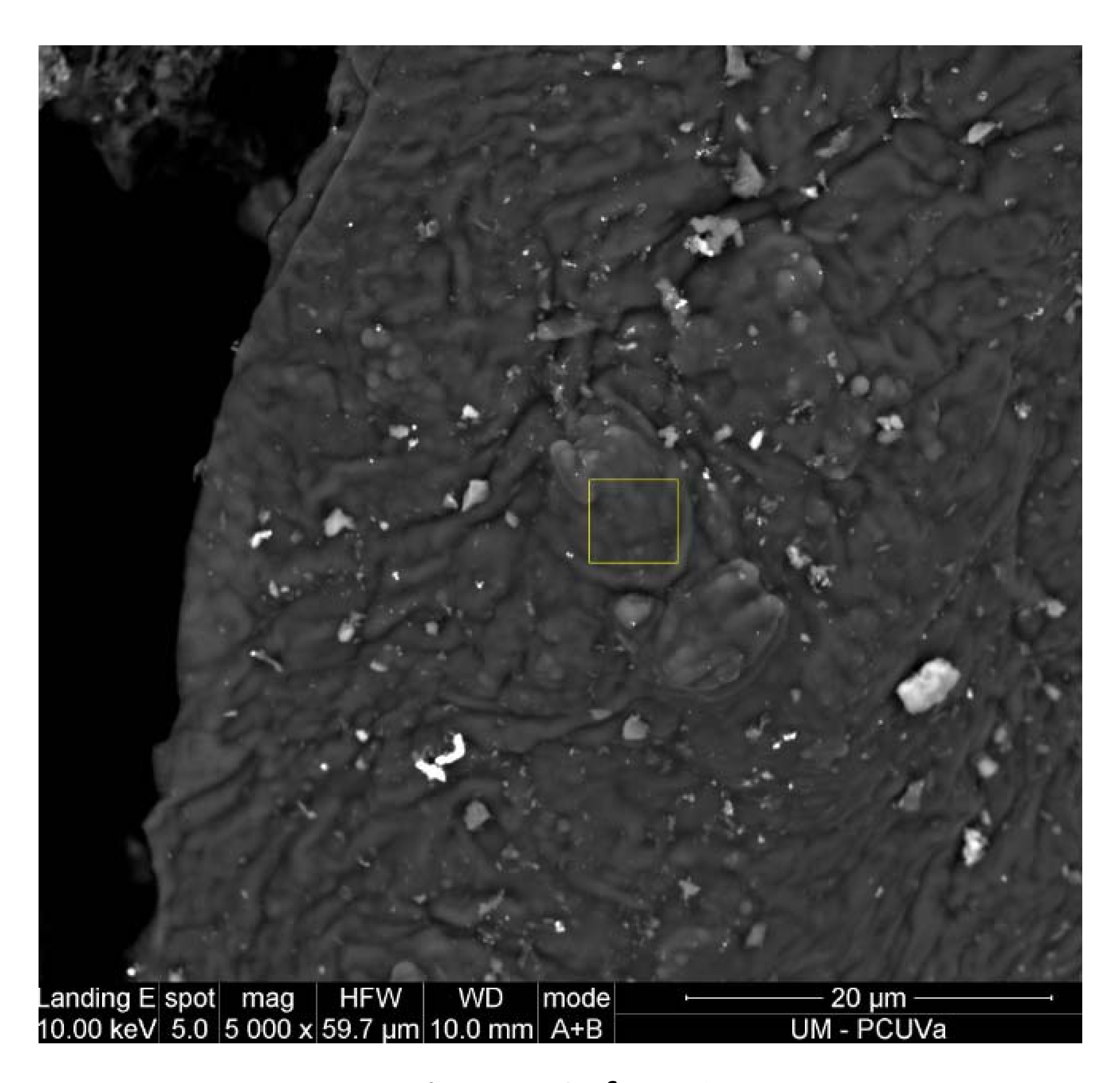


Figura 10, foto C

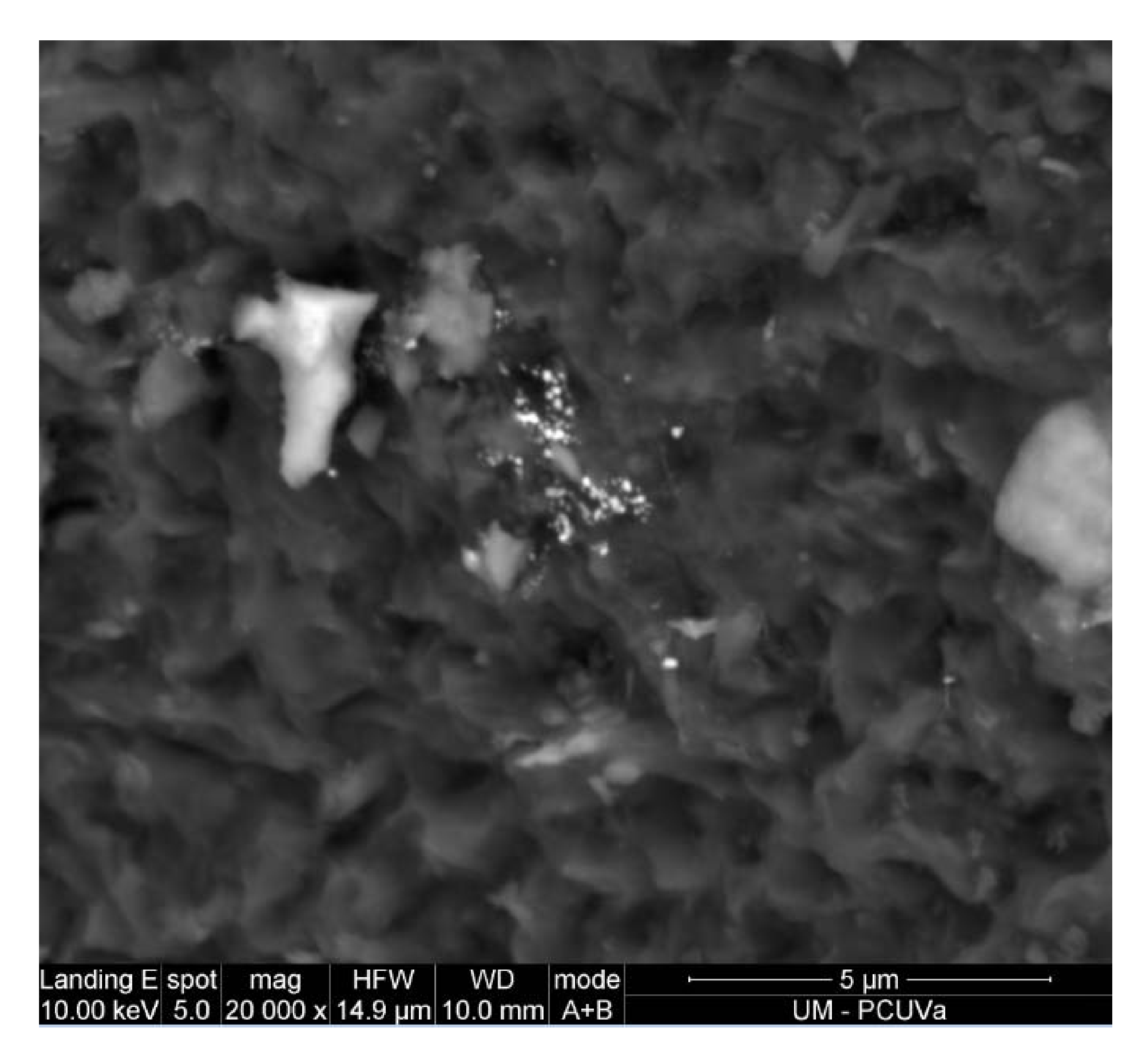


Figura 10, foto D

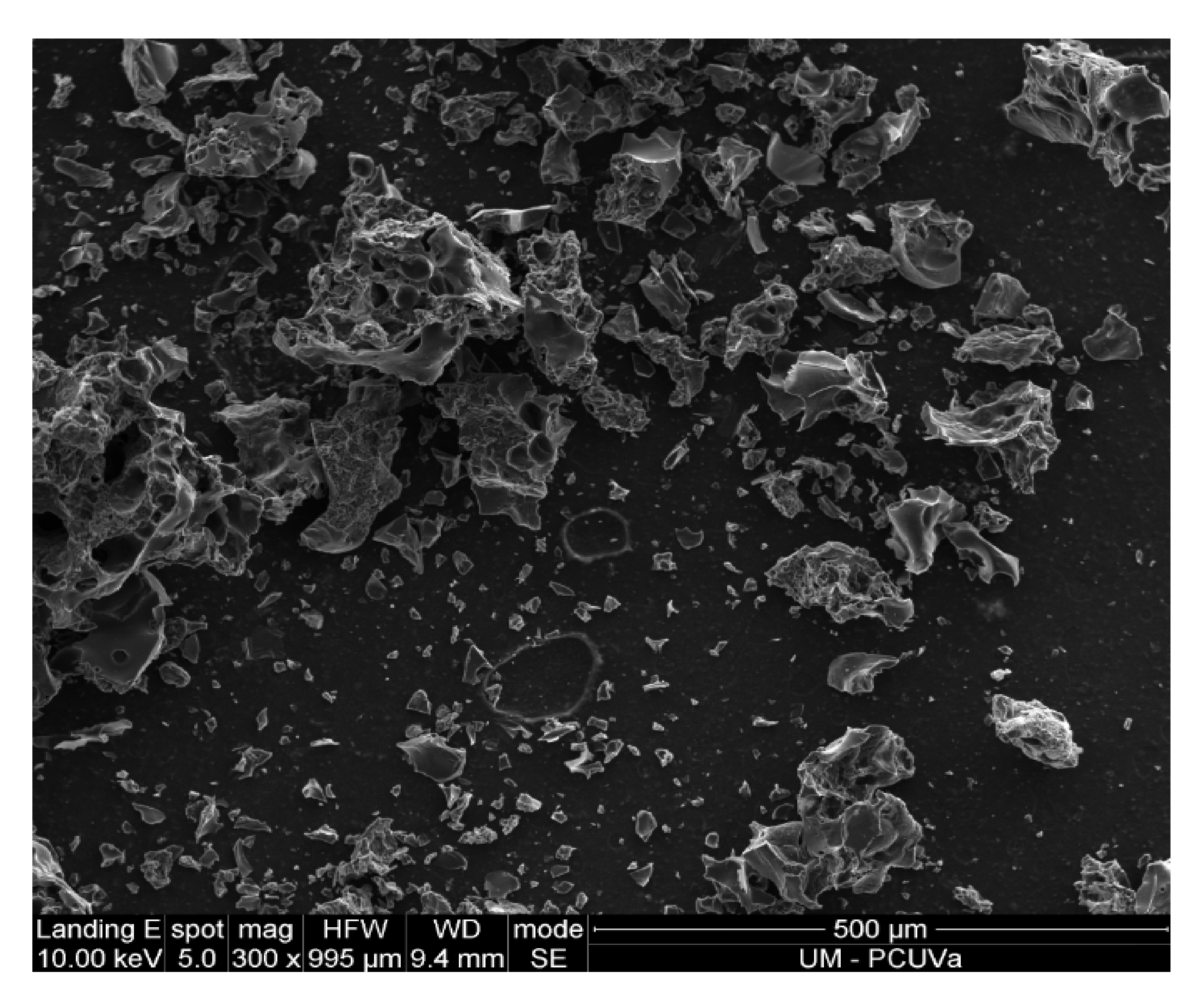


Figura 12, foto A

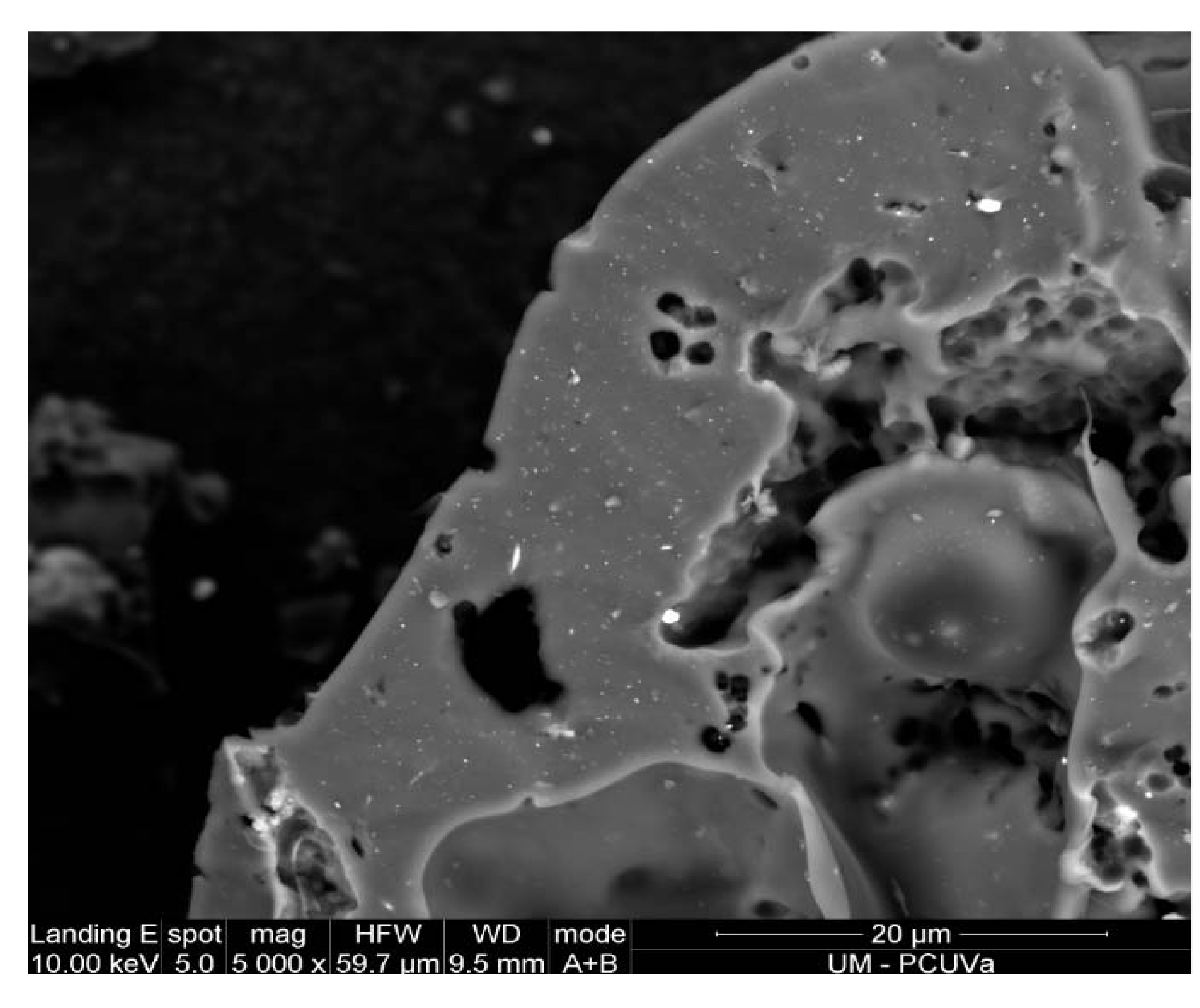


Figura 12, foto B

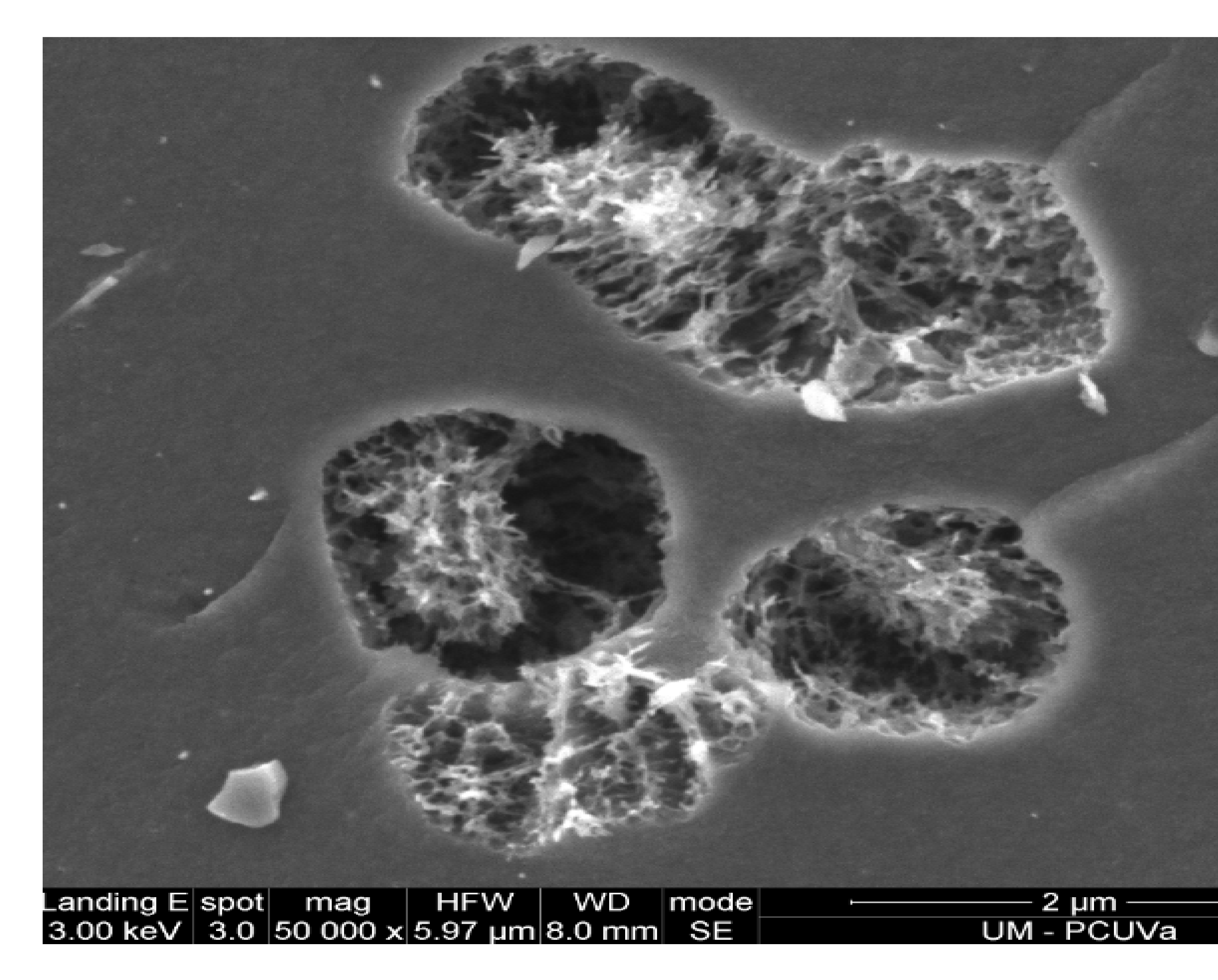


Figura 12, foto C

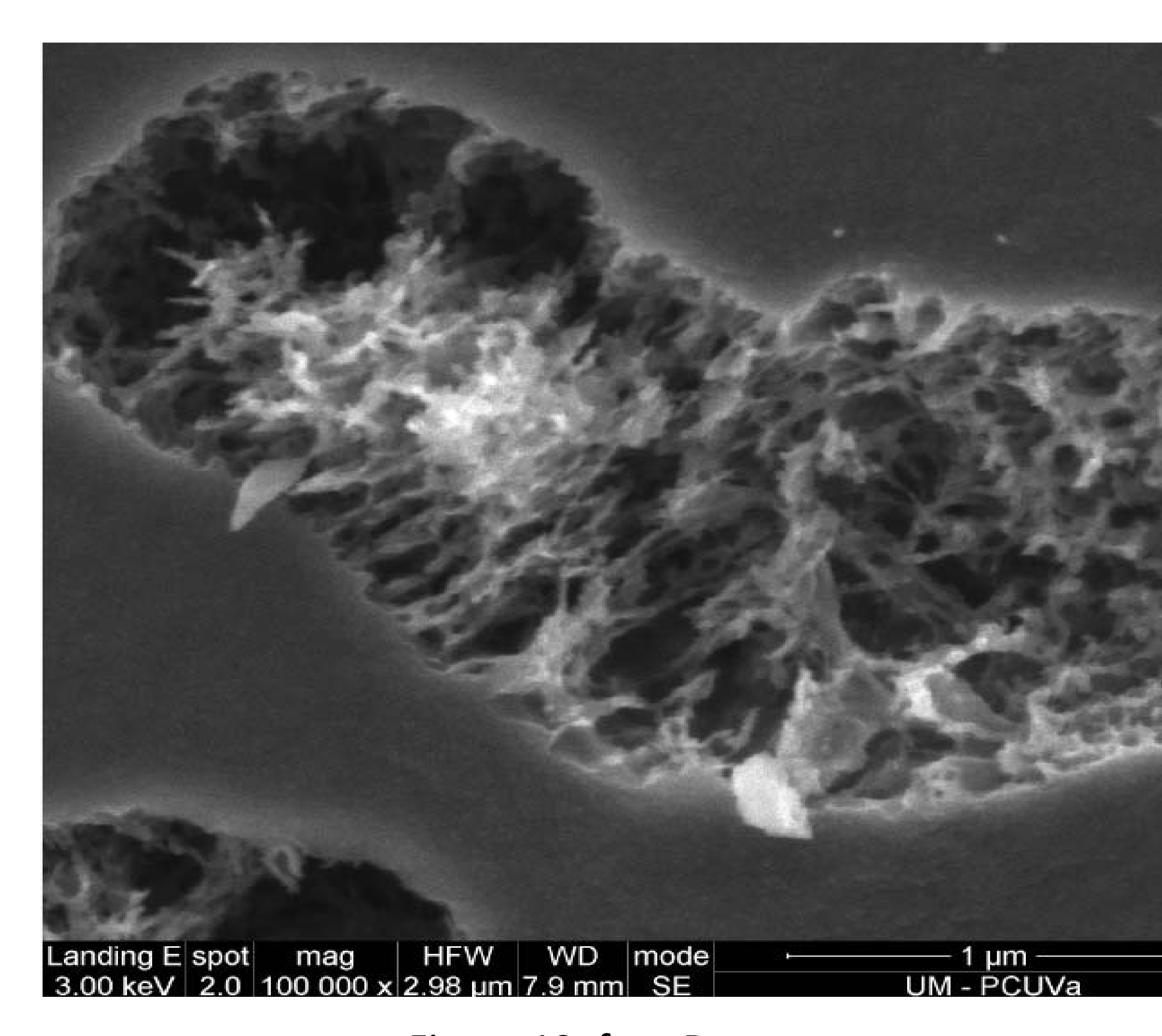


Figura 12, foto D

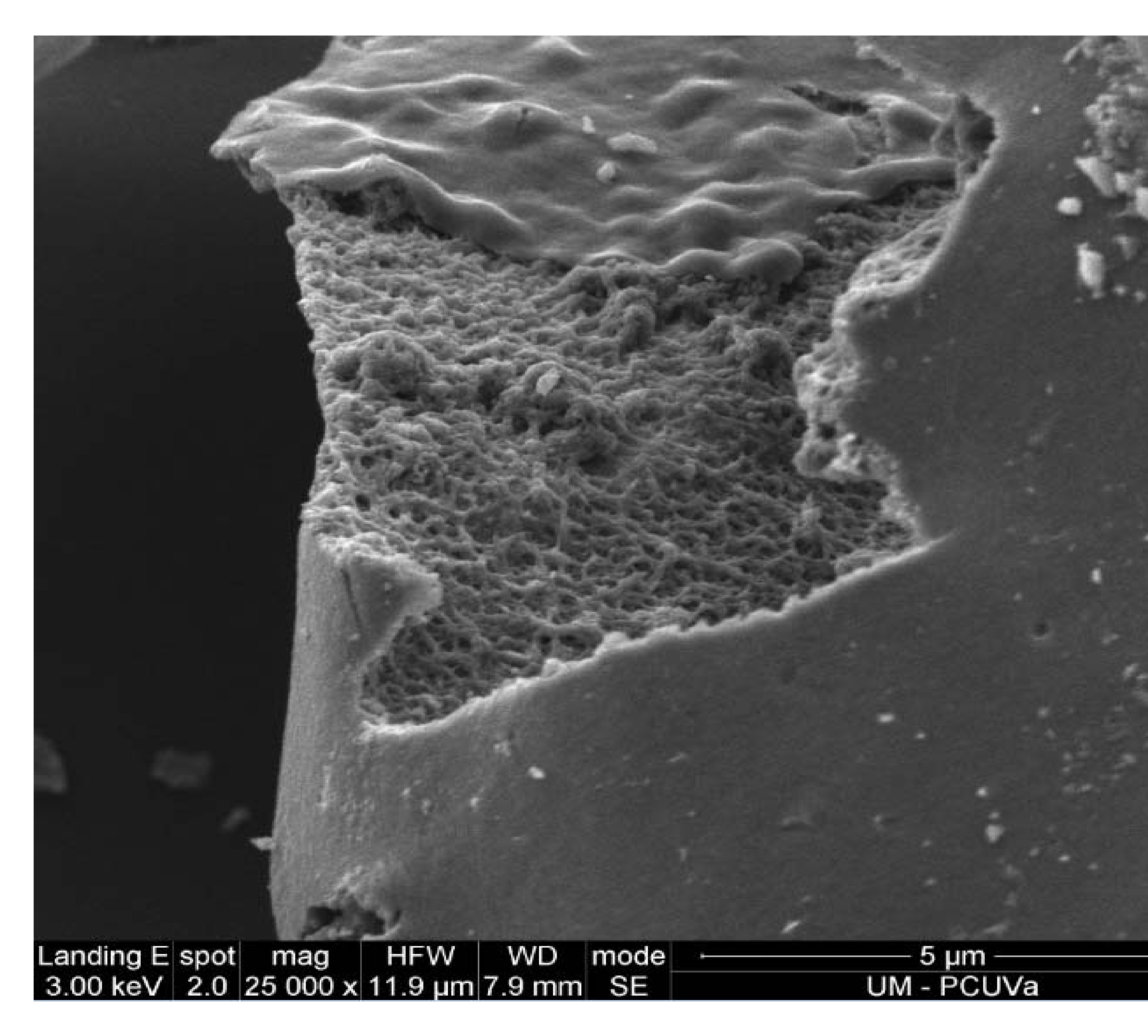


Figura 12, foto E

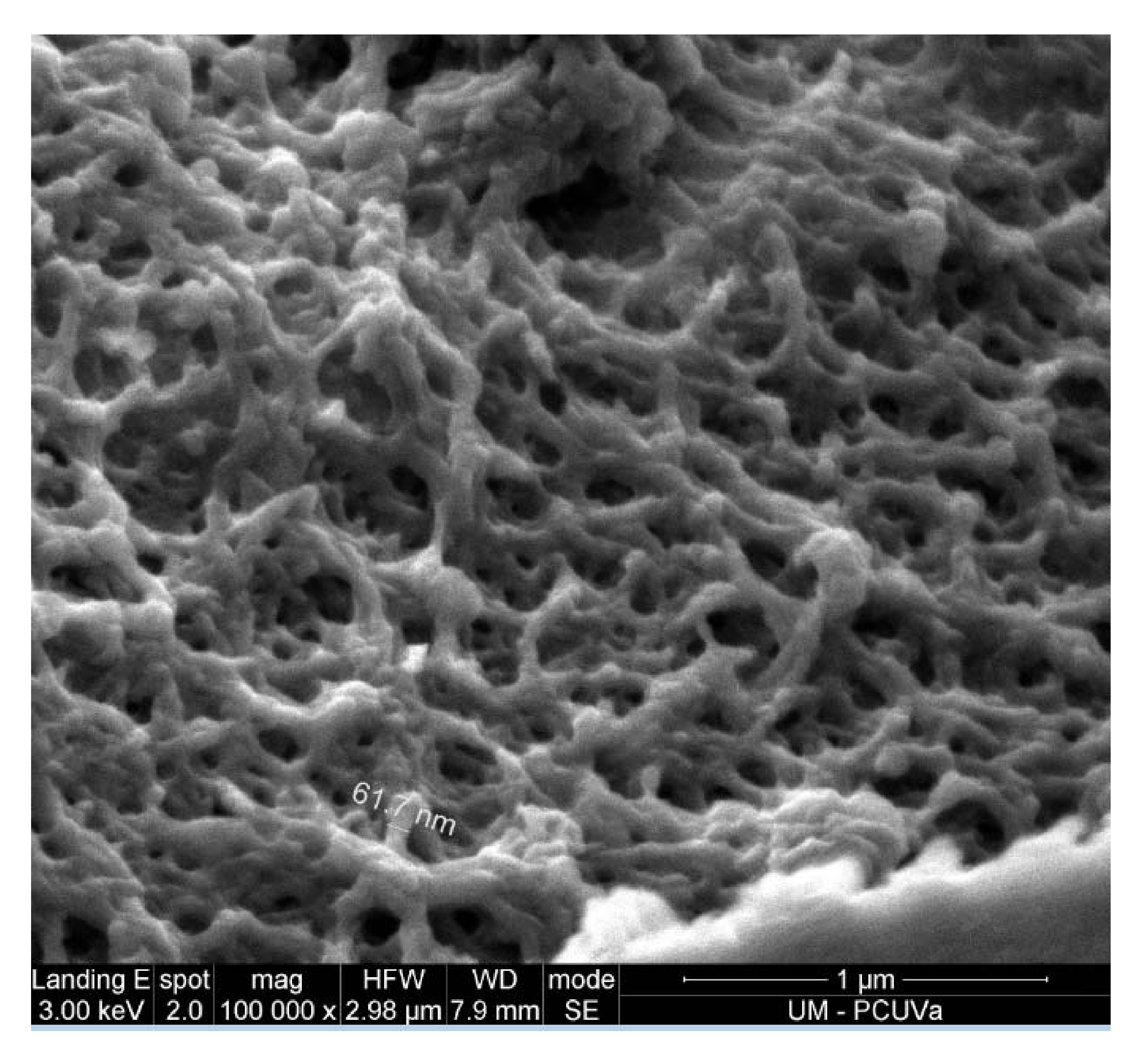


Figura 12, foto F

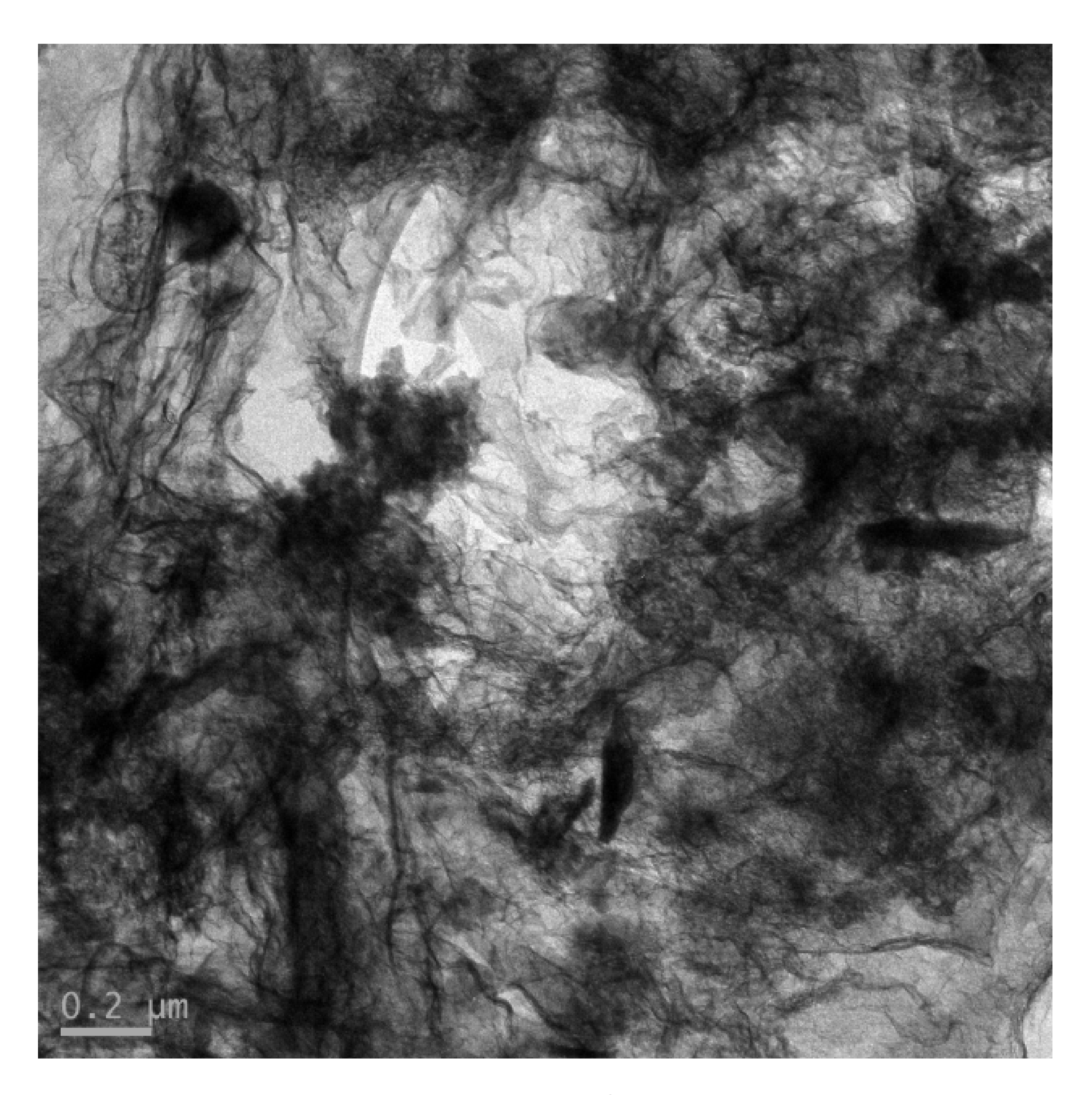


Figura 16, foto A

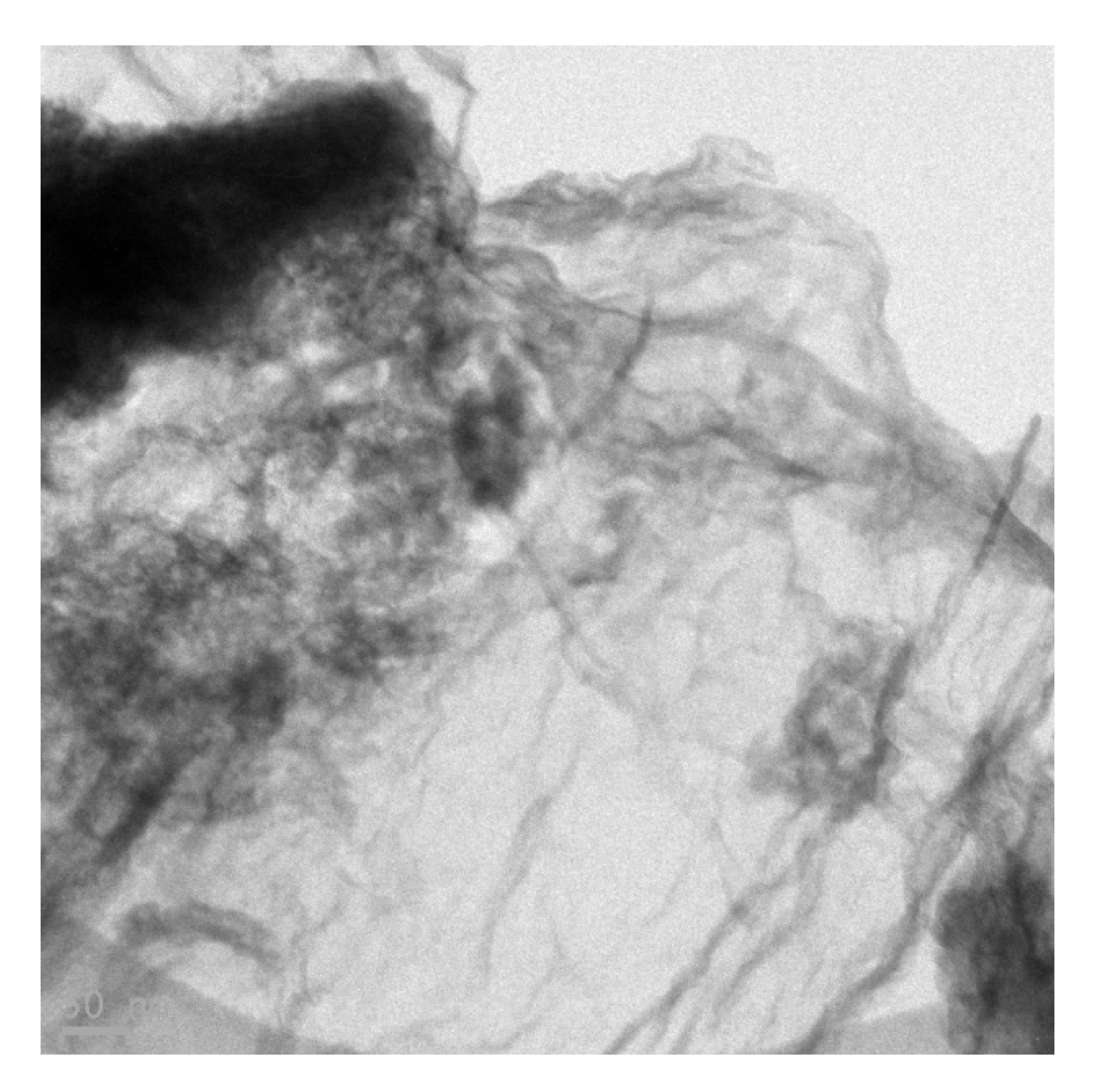


Figura 16, foto B



Figura 16, foto C

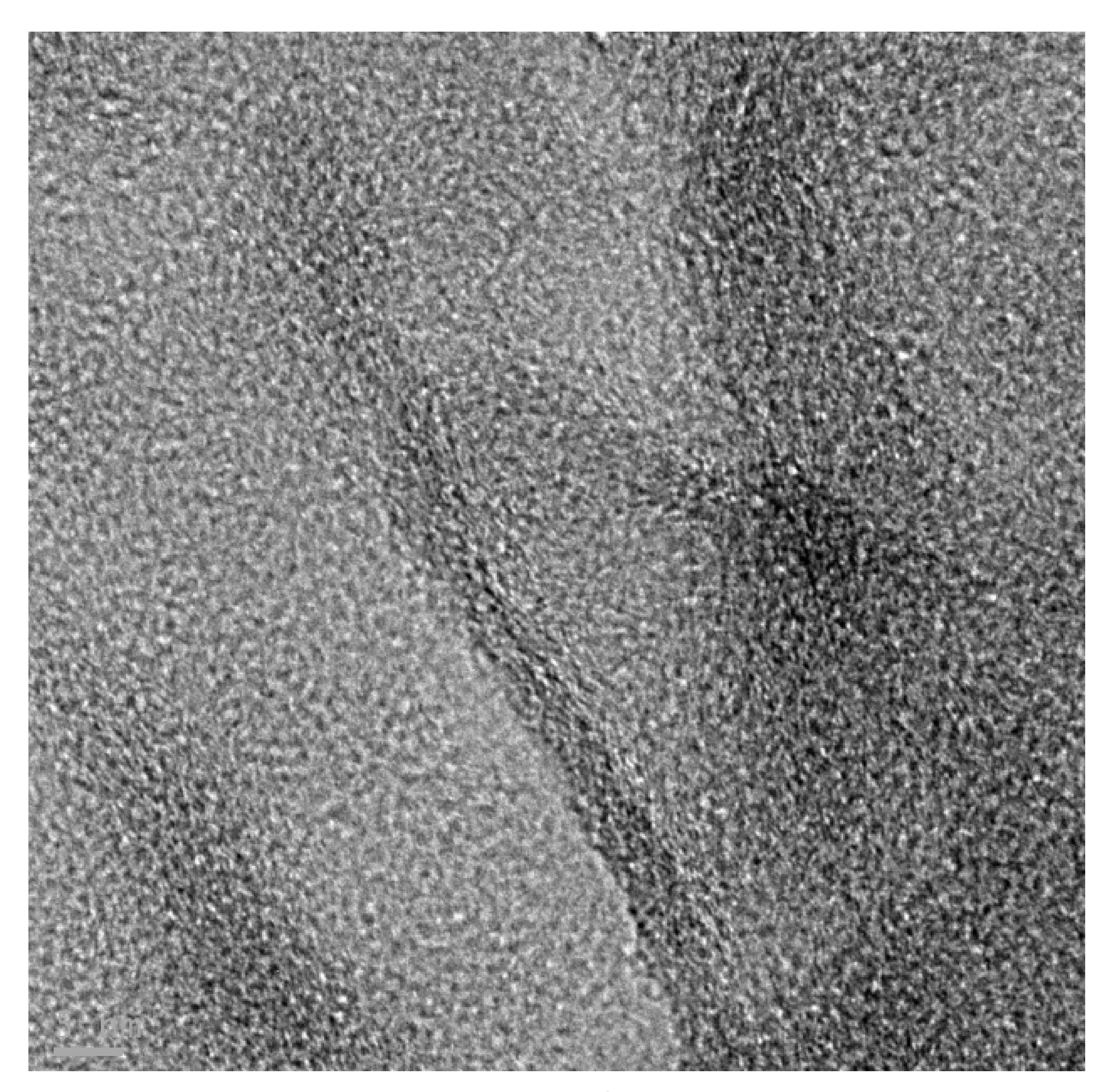


Figura 16, foto D

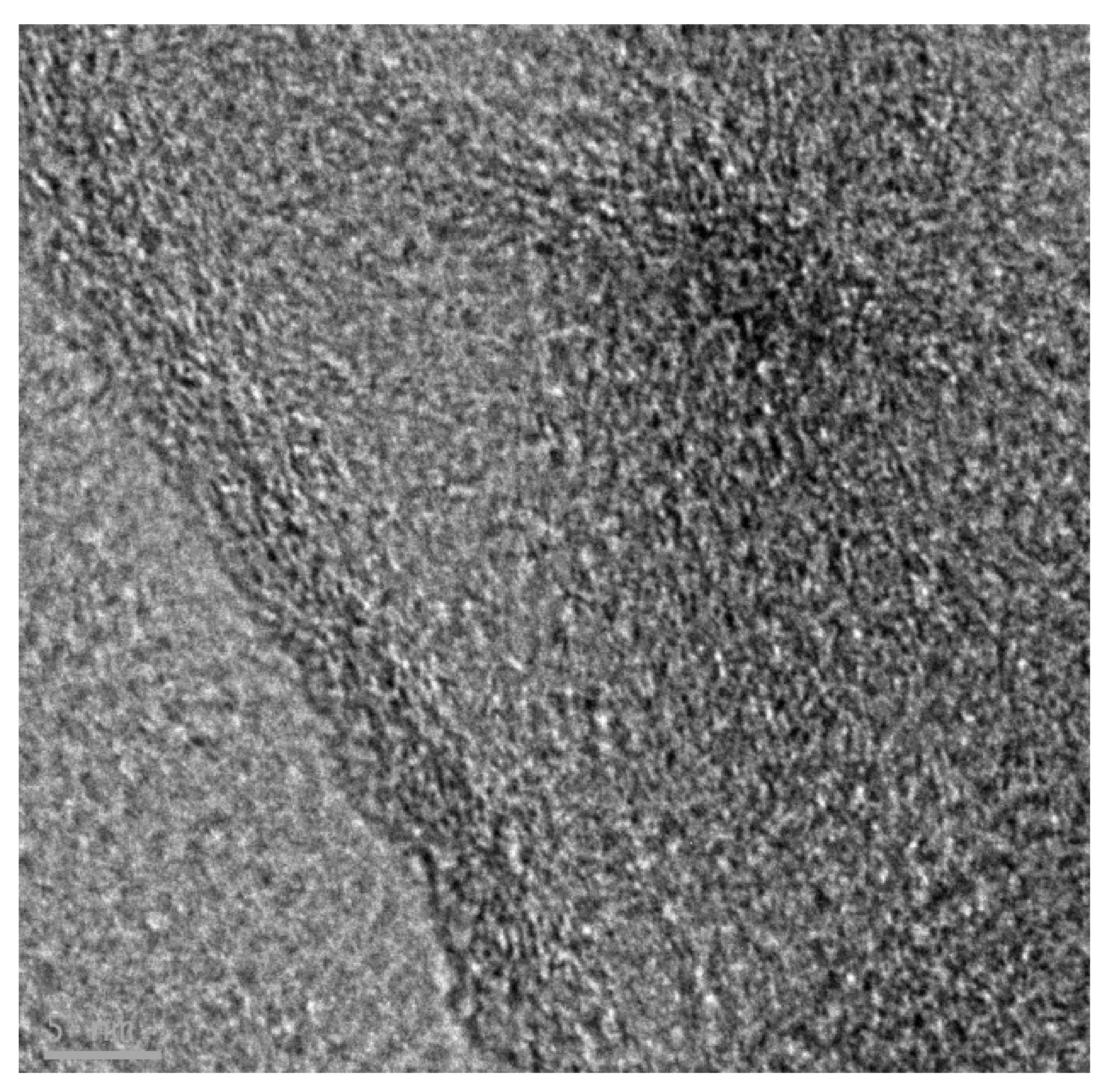


Figura 16, foto E

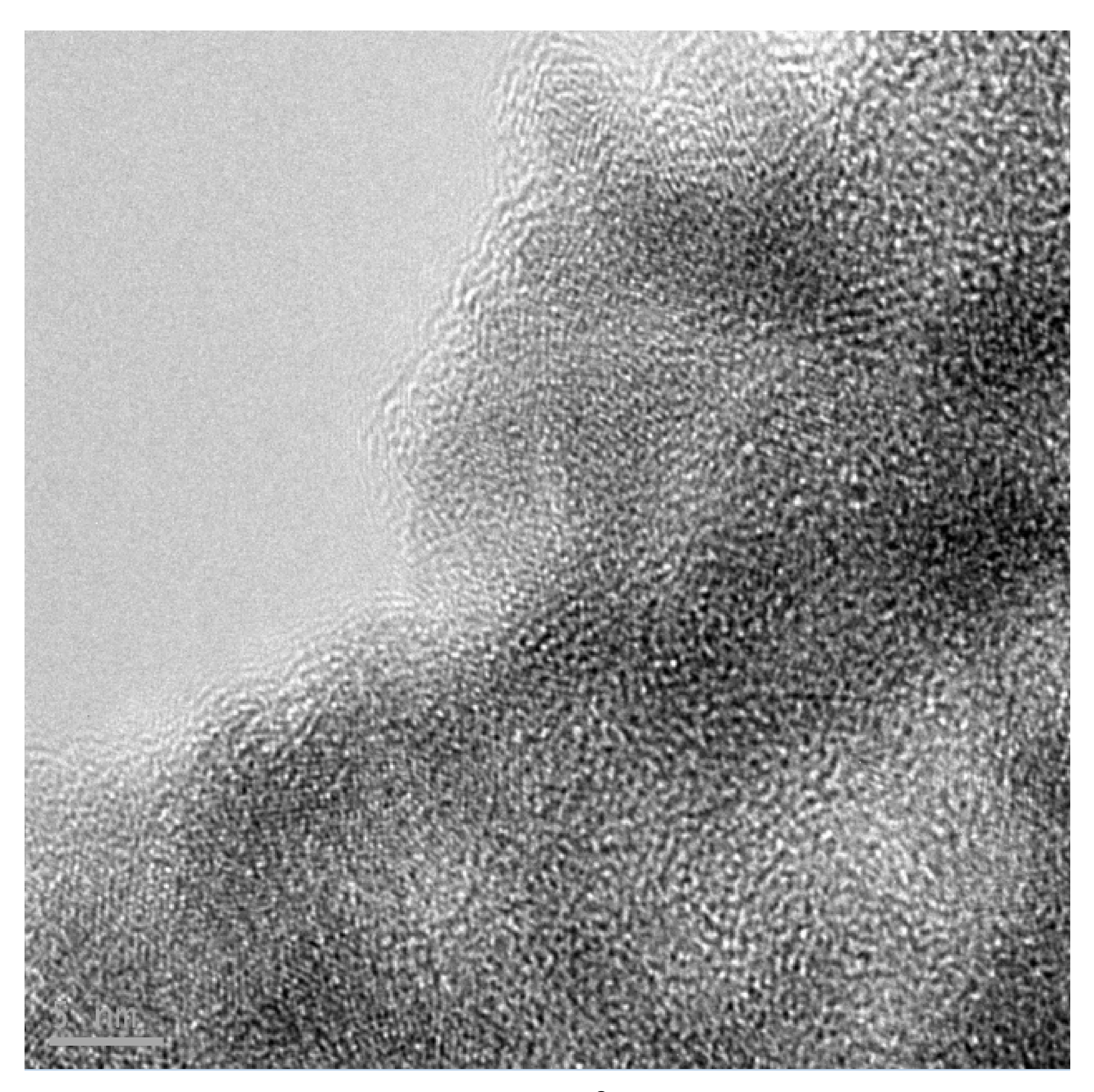


Figura 16, foto F

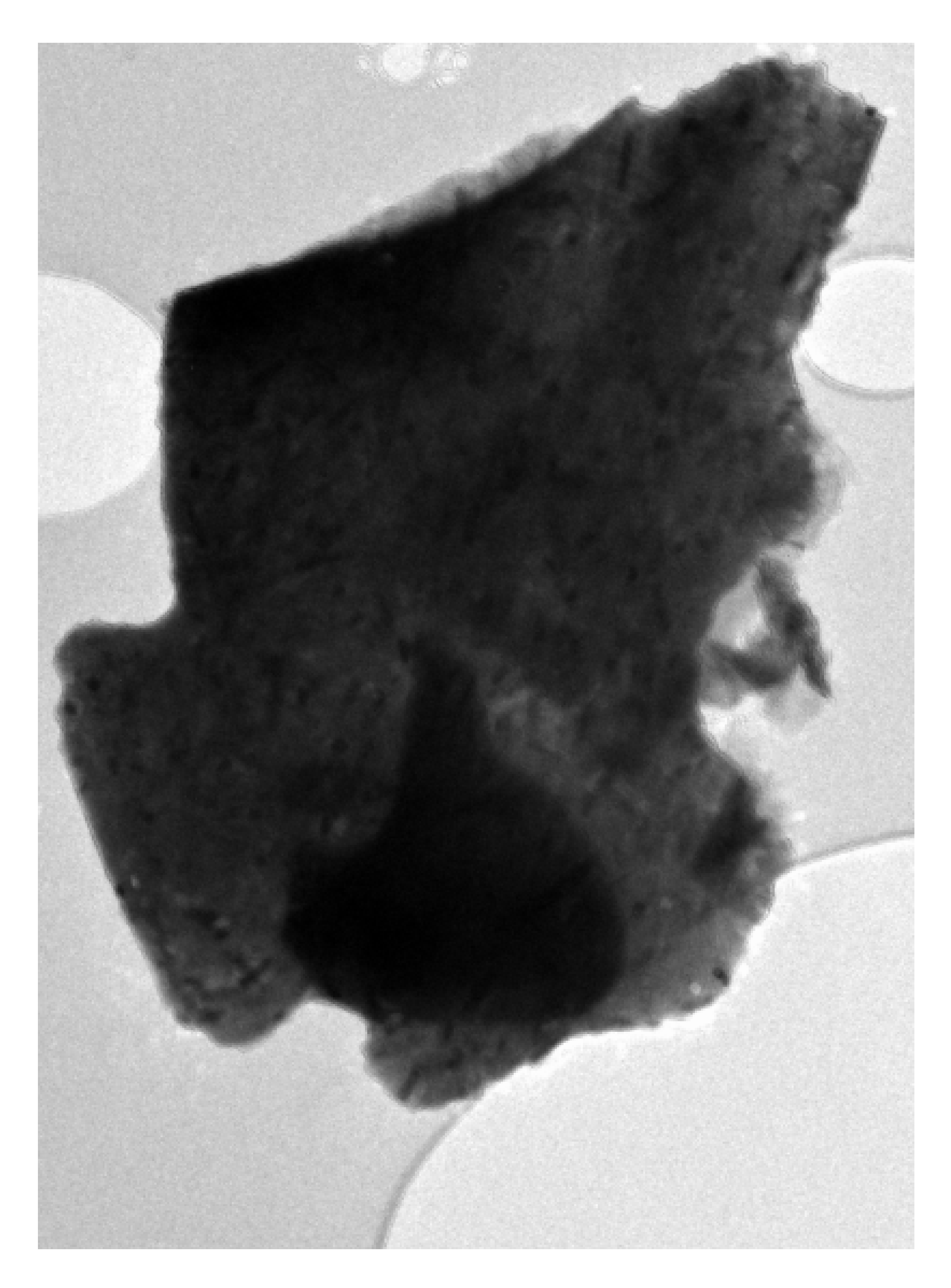


Figura 19, foto A

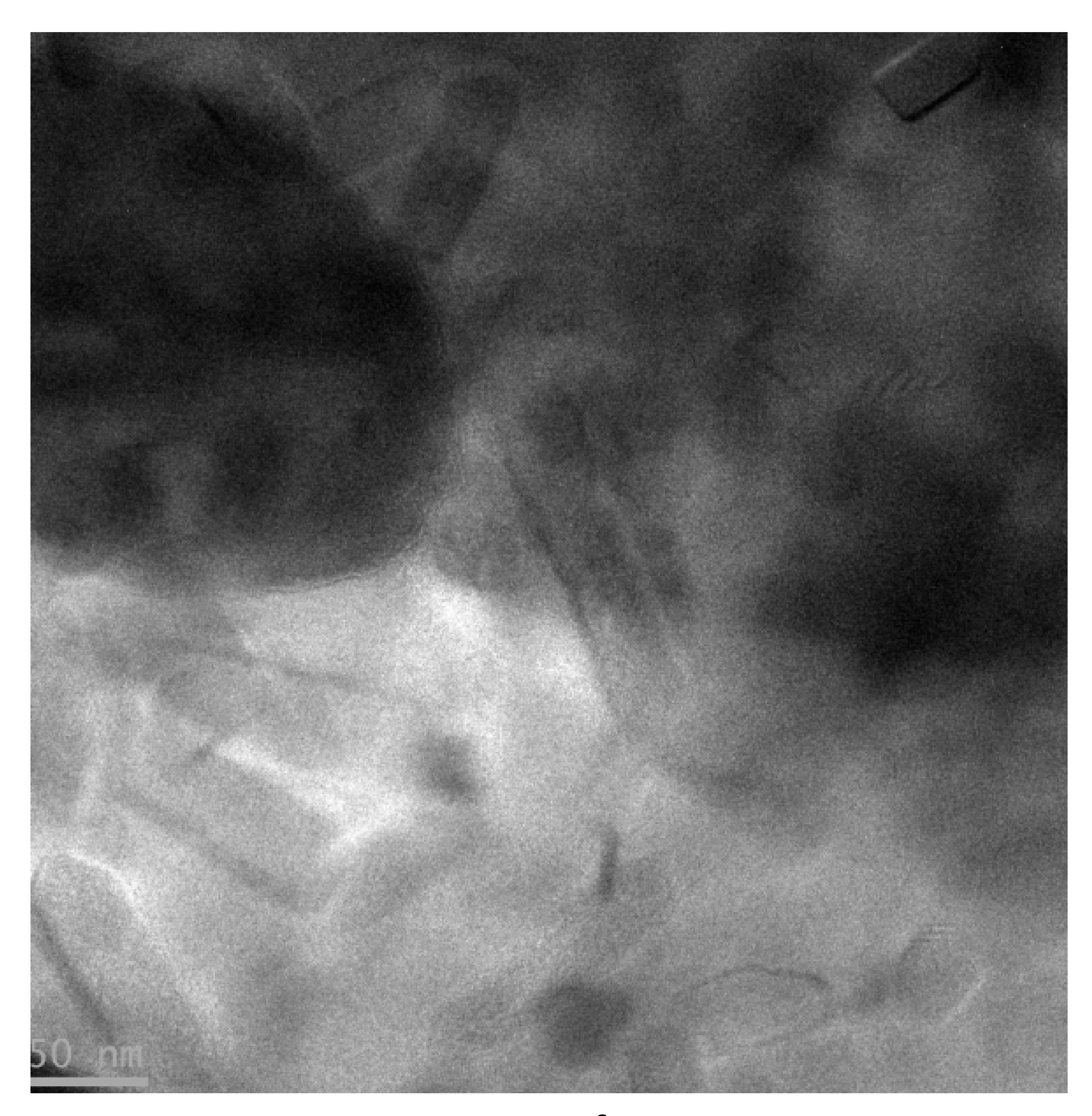


Figura 19, foto B

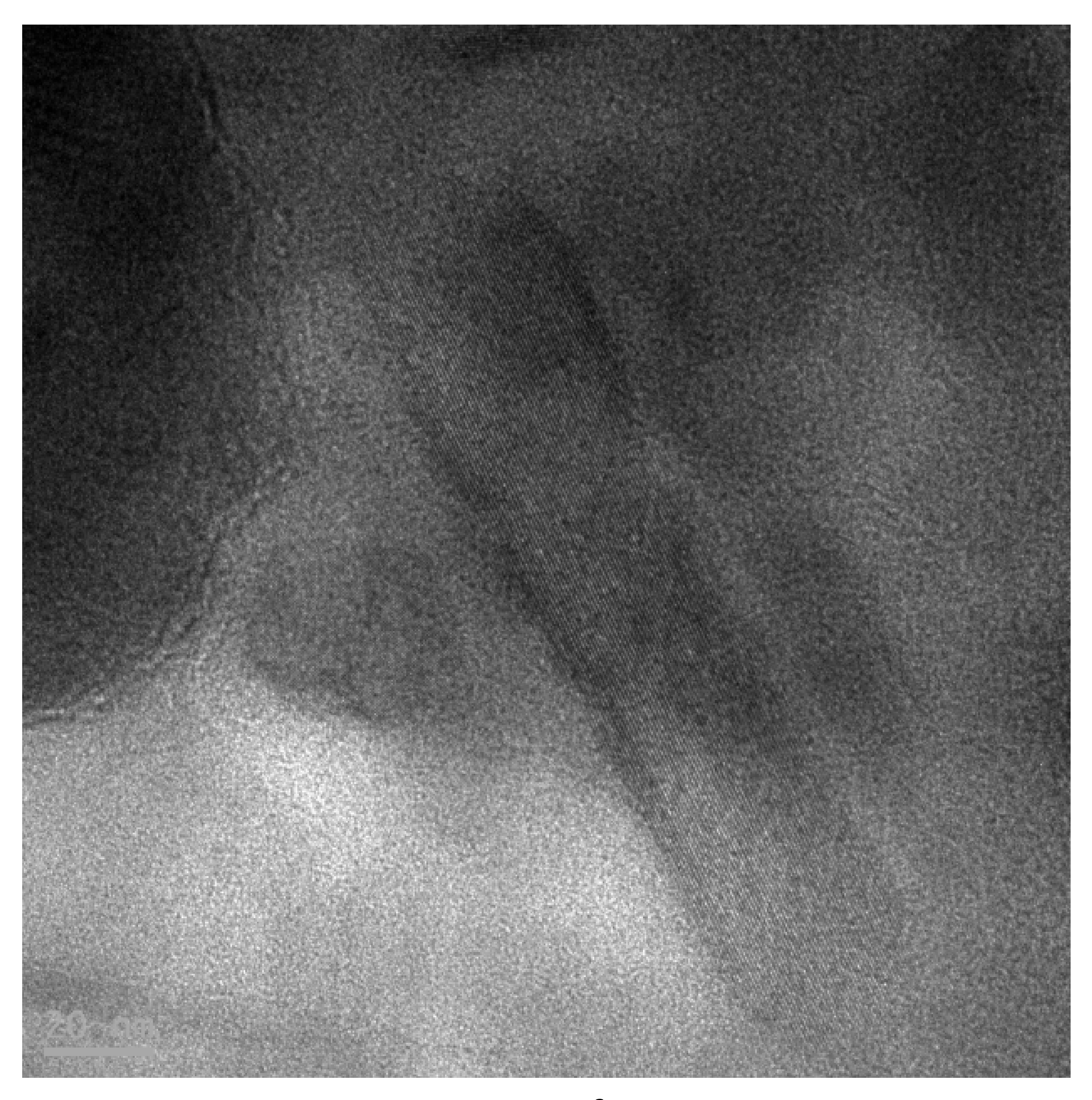


Figura 19, foto C

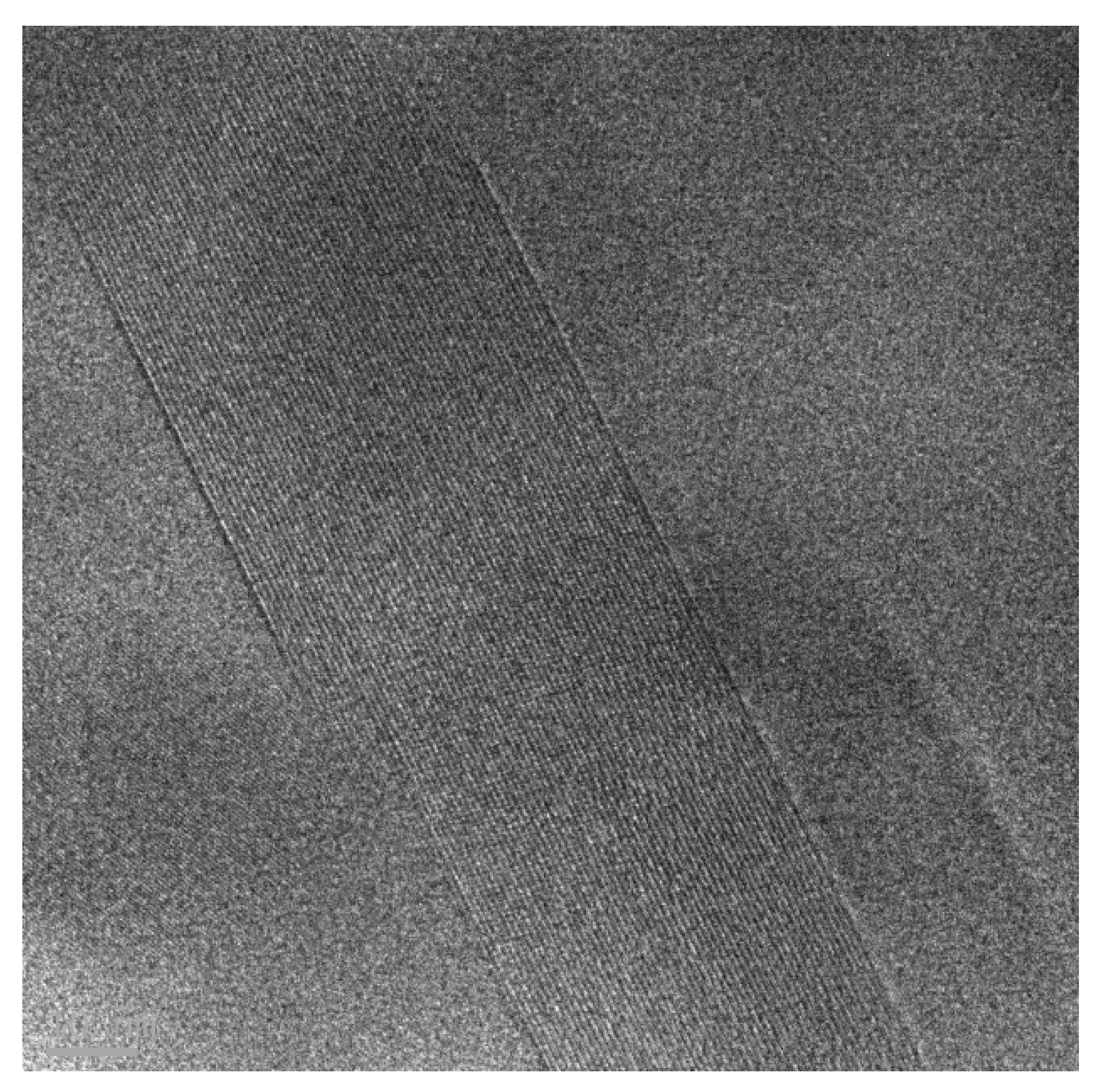


Figura 19, foto D

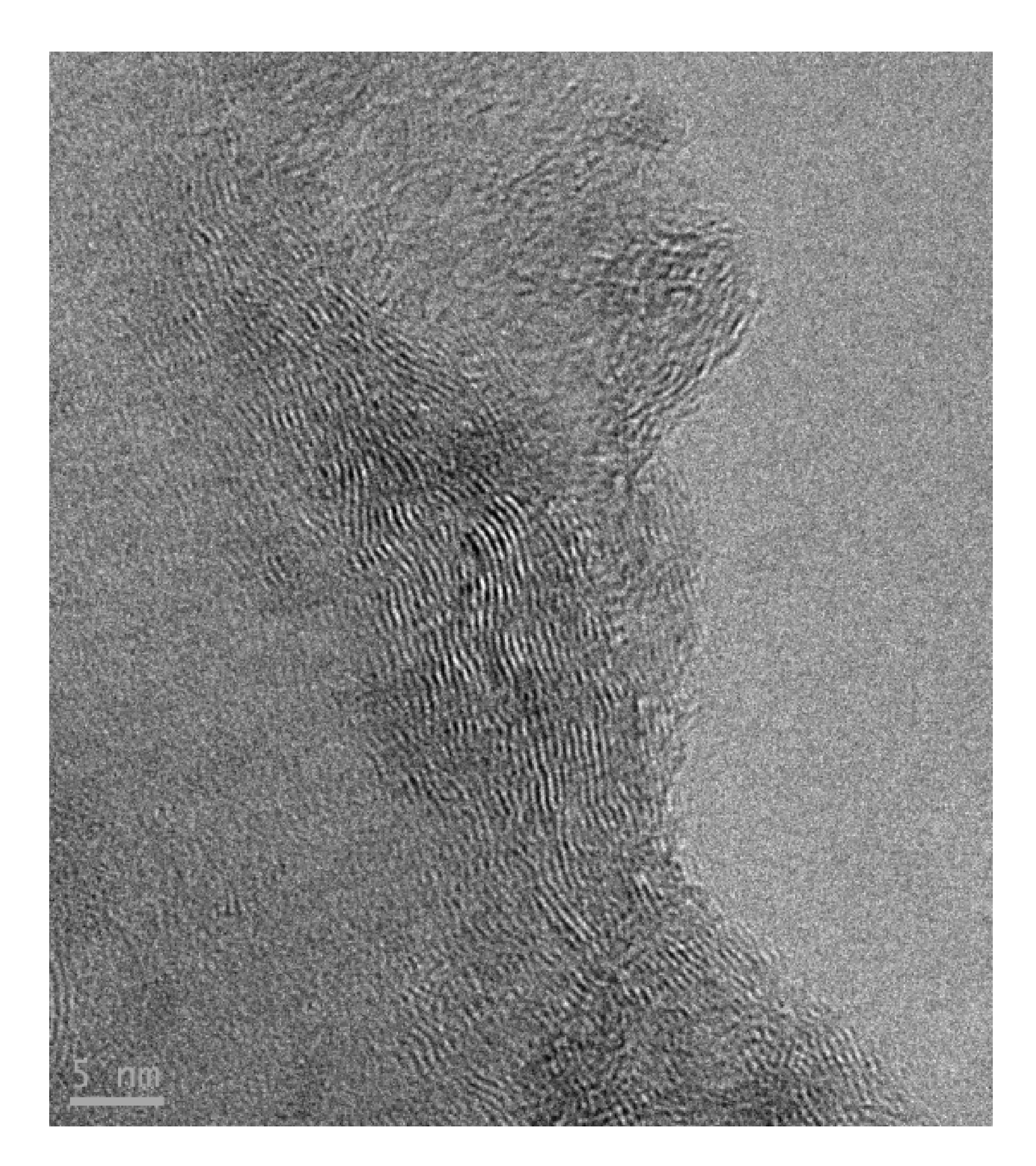


Figura 19, foto E

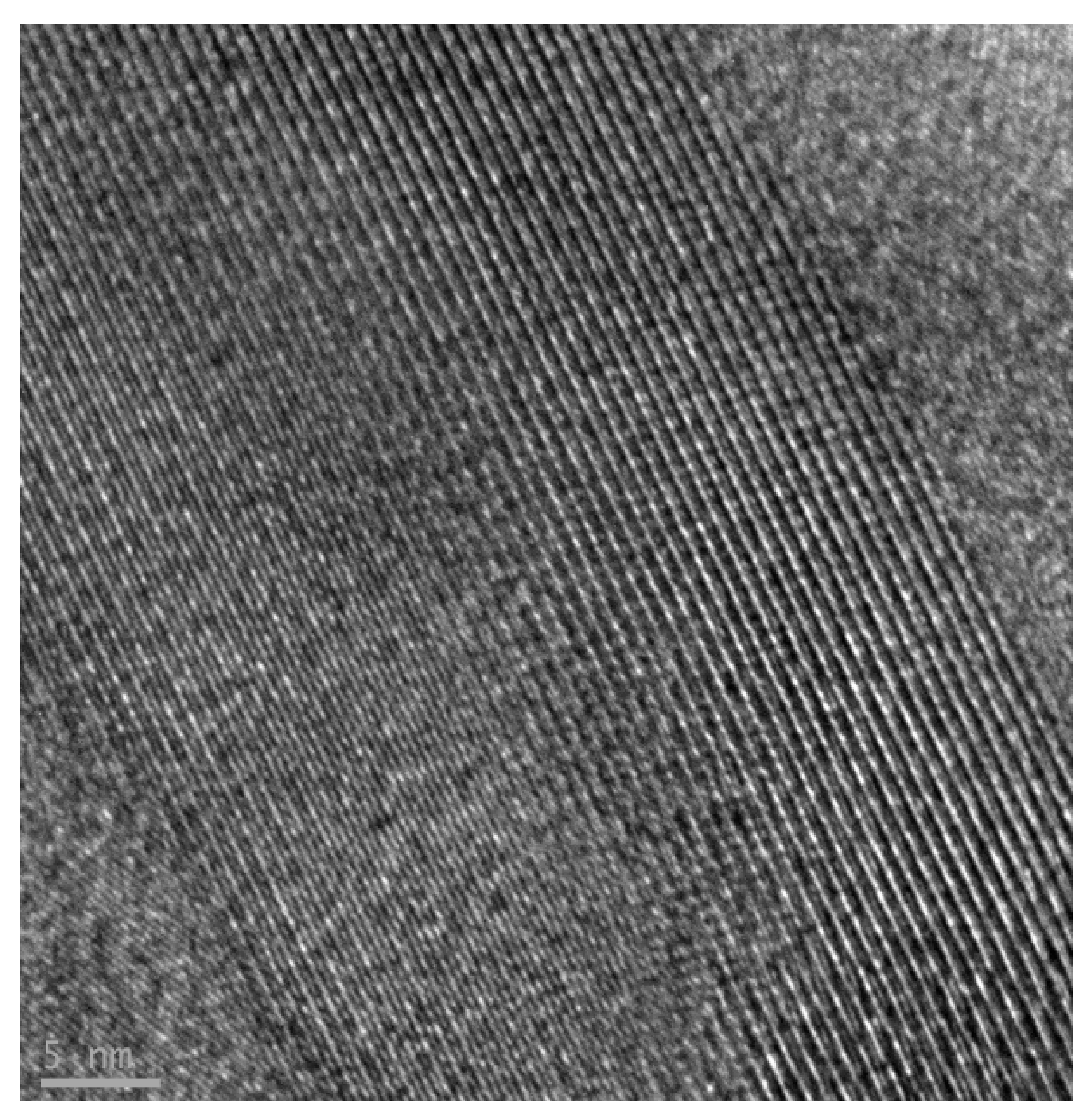


Figura 19, foto F